N° d'ordre 187

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(mention sciences)

par

Jean GALLOIS

Ingénieur E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE DU DECREUSAGE DE LA SOIE DU BOMBYX MORI

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 22 Décembre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

G. DESCOTES, P. ROCHAS } Membres du Jury

N° d'ordre 187

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(mention sciences)

par

Jean GALLOIS

Ingénieur E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE DU DECREUSAGE DE LA SOIE DU BOMBYX MORI

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Soutenues le 22 Décembre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

G. DESCOTES, P. ROCHAS } Membres du Jury

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0021

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	COURTY	Chimie-Physique
	KUHNER	Botanique
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie générale II
	COLONGE	Chimie organique
	JANIN	Physique générale
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY Jean	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER Henri	Géologie générale
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
	EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
	DREUX	Chimie organique

MM.	TEICHNER	Chimie industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale
Mle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
	LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCQ	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale

MM.	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M.P.C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle	CALAIS	Mathématiques C.S.U.
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie Minérale
	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique

Maître de Conférence adjoint

M.	PIERRON	Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

-=-=-=-=-=-=-=-=-

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur COLONGE, notre reconnaissance pour avoir bien voulu examiner notre travail, malgré les lourdes charges qu'entrainent pour lui ses hautes fonctions, et nous le prions de croire à notre vive gratitude pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury.

Que Monsieur le Professeur DESCOTES nous permette, lui aussi, de lui exprimer notre gratitude pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

Nous remercions très vivement Monsieur ROCHAS pour l'accueil qu'il a réservé à notre étude, et pour avoir bien voulu nous faire bénéficier de sa grande compétence en matière de recherches textiles en acceptant de faire partie de notre jury.

A la mémoire du Professeur Louis MEUNIER

En témoignage d'admiration pour son inlassable curiosité scientifique et de reconnaissance pour sa bienveillance et sa sollicitude toujours disponibles.

-=-=-=-=-=-

A ma femme.

A mes enfants

A mes petits enfants

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION : ..... Pages 1 à 3

PREMIERE PARTIE

I - RAPPEL DES PROPRIETES FONDAMENTALES DE LA SOIE DU BOMBYX MORI.

Généralités : 5

Chapitre I : La formation de la Soie dans le ver 6 à 9

Chapitre II : La morphologie du fil de cocon. Etude en microscopie électronique par Monsieur KASSENBECK des coupes ultra-minces de soie grège et décreusée. 11 à 17

Chapitre III : A - Rappel de quelques propriétés physiques. B - Les propriétés dynamométriques, définition et classification. 19 à 22

Chapitre IV : Rappel de la composition chimique 23 à 27

Chapitre V : La structure de la soie, les conceptions actuelles : 29 à 31

II - CHOIX DES PROPRIETES UTILISEES COMME TESTS ET DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LEUR VALEUR.

Généralités : 33

Chapitre I : Les propriétés retenues comme tests 34 à 39
A - Tests physiques
B - Tests chimiques
C- Test tinctorial

Chapitre II : Les déterminations expérimentales 41 à 50

-=-=-=-=-=-=-

DEUXIEME PARTIE

Généralités : .....pages 51 à 52

I- LE DECREUSAGE EN MILIEU NEUTRE A L'EAU SURCHAUFFEE

Généralités : ..... 53 à 54

Chapitre I : Intensité du décreusage en fonction des températures et des durées. 55 à 64

Chapitre II : Mécanisme de la dispersion du grès. 65 à 78

Chapitre III : Etude des dégradations de la fibroïne. 79 à 105
Les tests physiques
Les tests chimiques
Test tinctorial
Seuils d'agressivité
Interprétation par chromatographie des dégradations de la fibroïne.
Ensemble des chromatogrammes

II - LE DECREUSAGE EN MILIEU ACIDE

Généralités : 107

Chapitre I : Intensité du décreusage en fonction des concentrations des températures et des durées. 108 à 114

Chapitre II : Mécanisme du décreusage. 115 à 127
Etude de l'évolution des bains.

Chapitre III : Etude des dégradations de la fibroïne. 129 à 144
Les tests physiques
Les tests chimiques
Test tinctorial
Seuils d'agressivité

III - LE DECREUSAGE EN MILIEU ALCALIN

Généralités :	.....	pages 145
Chapitre I :	Intensité du décreusage, en fonction du réactif, des concentrations, des températures, des durées.	146 à 151
Chapitre II :	Mécanisme du décreusage. Evolution des bains	153 à 163
Chapitre III :	Etude des dégradations de la fibroïne Les tests physiques Les tests chimiques Test tinctorial Seuils d'agressivité	165 à 181

IV - LE DECREUSAGE EN BAIN DE SAVON

Généralités :	.....	183
Chapitre I :	Intensité du décreusage en fonction de la concentration, du pH, de la durée, de la température.	184 à 186
Chapitre II :	Mécanisme du décreusage Evolution des bains Les particules insolubles Evolution du savon	187 à 204
Chapitre III :	Etude des dégradations de la fibroïne Les tests physiques Les tests chimiques et tinctoriaux Seuils d'agressivité	205 à 212

-=-=-=-=-=-=-=-

TROISIEME PARTIE

Etude comparative des différents décreusages		213
Conclusions	.....	221 à 222

-=-=-=-=-=-=-=-

BIBLIOGRAPHIE	.....	223

INTRODUCTION

Alors que dans l'ensemble de l'industrie textile, la soie ne bénéficie plus que d'un intérêt de second plan, il peut paraitre inopportun de prétendre étudier un détail de ses transformations industrielles, et, qui plus est, un détail d'apparence mineure.

Cependant cette désaffection qui frappe la soie naturelle est difficilement justifiable. Certes la soie a dû s'effacer devant les fibres de grosse consommation, que celles-ci soient naturelles, artificielles ou synthétiques, mais elle n'en demeure pas moins, de par son aspect et ses propriétés sans rivales, la plus aristocratique des fibres.

Aux yeux de tous ceux qui se consacrent à la recherche textile fondamentale, la soie - comme la laine - possède à l'étage moléculaire une structure dont l'harmonieuse perfection représente le modèle idéal mais encore inaccessible dont ils s'efforcent de reproduire l'architecture dans les nouvelles fibres synthétiques.

Il semble donc excusable de vouloir élucider les problèmes qui, à l'heure actuelle, entourent encore une opération aussi simple en apparence que celle du décreusage.

En 1946, le Docteur HOWITT (4), dans sa remarquable "Bibliography of the technical literrature on Silk" écrivait :
"Bien que le décreusage représente un procédé aussi ancien que l'utilisation même de la soie, peu de recherches ont été faites en ce qui concerne les phénomènes chimiques ou physiques qui en sont la clé. L'attention des chercheurs a été principalement attirée vers la réalisation de procédés de dégommage plus efficaces ou plus économiques".

A notre connaissance, cette lacune n'a pas été comblée et nous n'avons, dans la littérature, pas trouvé trace de comptes-rendus de nouveaux travaux concernant le décreusage.

Pourtant, pour quiconque s'est intéressé à la soie, il est visible que cette opération mérite plus ample examen.

Quand, dans un bain de décreusage on observe la séparation progressive de la séricine d'avec la fibroïne, il est facile de voir qu'elle n'est pas le fait d'une simple dissolution : de fines particules insolubles apparaissent dans le bain en même temps que les caractéristiques de celui-ci subissent de visibles modifications.

Connaissant la nature chimique du grès qui le fait classer dans la famille des protéines globulaires il est évident que l'on se trouve en présence d'un processus hydrolytique plus ou moins complet. Il est logique de penser que cette hydrolyse provoque des réactions de coupure des enchainements polypeptidiques, que les grosses molécules se trouvent scindées en éléments de plus en plus simplifiés allant depuis les peptides jusqu'aux amino-acides constitutifs, avec vraisemblablement apparition d'états intermédiaires. Mais ce n'est là qu'une hypothèse qu'il est nécessaire de vérifier. En admettant qu'elle corresponde à la réalité elle ne fournirait quand même pour l'étude des problèmes qui nous occupent qu'une indication générale ne permettant de dire ni comment se comporte et se poursuit cette hydrolyse, ni de préciser la nature des corps mis en liberté soit sous forme soluble, soit sous forme insoluble, ni d'en déterminer les proportions. La connaissance de ces différents points est pourtant indispensable pour qu'il soit possible de mettre en lumière le mécanisme du décreusage.

D'autre part, l'analyse de ce mécanisme ne constitue que la moitié des problèmes que nous voulons étudier. Il est en effet essentiel de pouvoir s'assurer qu'après décreusage la soie, c'est-à-dire la fibroïne, a conservé intactes toutes ses qualités et toutes ses propriétés initiales. Il est non moins nécessaire, pour chaque méthode de décreusage de déterminer les limites jusqu'auxquelles il est possible de pousser, soit la concentration des réactifs, soit la température ou la durée de leur action sans pour cela franchir le seuil d'agressivité vis-à-vis de la fibroïne.

Ces deux groupes de questions, mécanisme du décreusage d'une part, contrôle des dégradations de la fibroïne et détermination des seuils d'agressivité d'autre part, sont justiciables de méthodes de recherche fort différentes.

Depuis plusieurs années, qu'il s'agisse de l'étude de l'hydrolyse des protéines ou des déterminations des propriétés physiques ou chimiques de la soie, de nombreux et importants travaux ont été accomplis qui ont permis la mise au point de méthodes aujourd'hui devenues classiques. Il n'en reste pas moins que leur mise en œuvre nécessite toujours une expérience et une compétence très particulières et en outre, très souvent, l'utilisation d'un matériel spécial extrêmement onéreux.

Il nous a donc paru impossible de mener à bien cette étude à l'aide de nos seuls moyens et des seules ressources d'un laboratoire d'usine, si bien outillé soit-il. C'est pourquoi nous avons eu recours à des compétences extérieures. Nous avons sollicité et obtenu le concours des grands laboratoires de notre industrie.

Pour les examens sous très forts grossissements, Monsieur KASSENBECK, Directeur des Laboratoires de Physique de l'Institut Textile de France, dont les travaux en microscopie électronique font universellement autorité a bien voulu nous apporter quelques résultats remarquables.

Monsieur P. ROCHAS, Directeur du C.R.S.I.T. de Lyon, ainsi que Madame PIERRET et Monsieur HENNO, respectivement chefs des laboratoires de Chimie et de Physique ont fait exécuter pour nous de très nombreux essais chimiques ou physiques qui ont été nécessaires et se sont révélés indispensables.

Monsieur J. MILLET, Directeur des Laboratoires de recherche textile de Mazamet, auteur de très nombreux travaux sur les propriétés et les dégradations de la laine, a exploré sur notre demande, par chromatographie, les différentes phases du décreusage et nous a permis de répondre aux questions concernant l'hydrolyse de la séricine.

A la faculté des Sciences de Lyon, le Professeur D. GAUTHERON, a eu l'obligeance de faire exécuter pour nous des sédimentations par centrifugeuse rapide, sédimentations grâce auxquelles nous avons pu suivre l'évolution de la partie insoluble du grès selon les diverses méthodes de décreusage.

Enfin, nous avons demandé à un laboratoire de Marseille de nous préciser l'évolution du savon tout au long des opérations industrielles de décreusage.

Grâce à tous ces concours nous avons pu rassembler les résultats d'examens, d'analyses et de mesures dont le rapprochement nous a apporté les réponses espérées aux différentes questions que nous nous étions posées.

Nous devons préciser que toutes ces questions restaient uniquement du domaine de la recherche appliquée et que notre ambition se bornait très simplement au désir de comprendre et d'expliquer le mécanisme physico-chimique du décreusage et de déterminer les possibilités et les limites de ses réalisations industrielles.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

PREMIERE PARTIE

Rappel des propriétés fondamentales de la soie du Bombyx Mori

Généralités -

Tout au long de notre travail, nous avons eu besoin de nous référer aux connaissances acquises, tant au sujet de la sécrétion de la soie par le ver, qu'en ce qui concerne sa composition chimique ou sa structure moléculaire.

Tous les documents relatifs à ces connaissances sont actuellement très dispersés dans la littérature.

Pour notre propre commodité nous avons été amenés à en résumer les points qui étaient plus spécialement utiles pour notre travail et à les rassembler en quelques pages.

Il nous a paru qu'il n'était pas inutile de faire figurer ce résumé au début de notre étude, puisque les renseignements qu'ils apportent sont très souvent nécessaires pour interpréter les résultats de nos essais.

-=-=-=-=-=-=-

PREMIERE PARTIE

I - RAPPEL DES PROPRIETES FONDAMENTALES DE LA SOIE DU BOMBYX MORI EN GENERAL.

CHAPITRE I

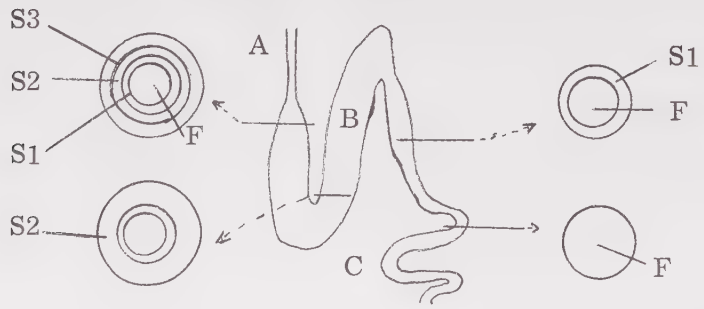
La formation de la soie dans le ver.

Les renseignements qui vont suivre sont extraits en totalité du travail publié par J. M. LEGAY, dans les annales de l'Institut National de la recherche agronomique en 1960. Travail exécuté à la station de recherches séricicoles d'Alès (I)

La sécrétion de la soie prend chez Bombyx Mori une importance considérable puisque la chenille peut en sécréter de 15 à 25 % de son poids.

L'appareil séricigène.

L'appareil séricigène est essentiellement constitué par deux longues glandes dont chacune est constituée suivant le schéma ci-dessous :



F : Fibroïne
S_1 : Séricine 1
S_2 : Séricine 2
S_3 : Séricine 3

Les trois parties principales de chaque glande sont :

A) la partie antérieure ou canal excréteur
B) la partie moyenne ou réservoir
C) la partie postérieure ou tube sécréteur.

Le tube sécréteur (C) atteint une longueur de 15 cm pour un diamètre qui ne dépasse pas 1, 5 mm.

Le réservoir (B) qui comporte trois branches mesure au total environ 50 mm pour un diamètre de 3 mm.

Le canal excréteur (A) ou tube conducteur mesure 20 mm de longueur pour un diamètre de 0, 2 mm.

Les canaux excréteurs de chacune des deux glandes se rejoignent au niveau de la tête du ver pour former un canal unique appelé canal impair ou tube fileur.

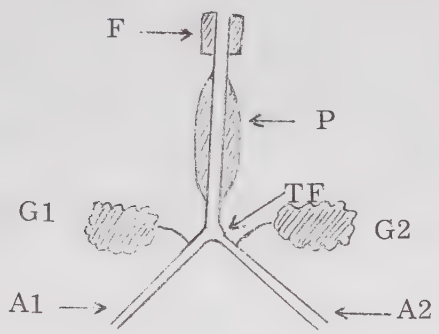
Au point de jonction des deux tubes excréteurs débouchent deux petites glandes, dites de Lyonnet ou de Filippi dont le rôle est contreversé.

Le tube fileur passe par la presse et se termine à la filière.

La presse est formée par l'épaississement de la paroi interne du tube fileur, épaississement sur lequel viennent s'insérer plusieurs paires de muscles reliés aux parois du labium.

La filière est un petit cône membraneux entrainé par la tête du ver dans les mouvements cycliques qui accompagnent le filage.

Ces derniers organes sont disposés selon le schéma ci-dessous :



$A_1 - A_2$	Canaux excréteurs des deux glandes sericigènes.
$G_1 - G_2$	Glandes de Lyonnet
P	Presse
T.F.	Tube fileur
F.	Filière

La sécrétion de la soie.

Les cellules de la paroi du tube sécréteur semblent former tout d'abord de fines gouttelettes de profibroïne qui après réunion dans de petites vésicules donneraient la fibroïne. C'est le contenu de ces vésicules qui serait expulsé dans la lumière de la glande et rejoindrait la colonne de fibroïne qui y circule lentement.

Dans sa partie basse, le tube sécréteur forme également un peu de séricine (séricine I) qui adhère très étroitement à la fibroïne.

Le réservoir, dans sa partie haute, faisant suite au tube sécréteur forme également un peu de séricine I. Ensuite, dans sa partie moyenne, le réservoir fournit en abondance la séricine 2, qui est plus muqueuse que la précédente. Enfin, dans sa partie basse, il sécrète un dernier et mince manchon de séricine 3.

Ainsi, chaque brin élémentaire, constitué par l'âme de fibroine entourée d'un manchon de séricine, arrive jusqu'au canal unique. Les deux brins sont alors accolés l'un à l'autre pour former la bave qui traverse la presse d'abord et enfin la filière.

Pendant ce cheminement, la fibroïne subit d'importantes modifications : il y a d'abord coagulation, puis passage d'un état amorphe à une structure cristalline sous l'effet de deux forces : une tension appliquée suivant l'axe de la fibre sous l'action des mouvements de la tête du ver et une pression appliquée perpendiculairement à la précédente par la presse. Ces forces provoquent un réarrangement des molécules qui s'orientent systématiquement pour donner une fibre. La question se pose cependant de savoir si une fibrillation préalable n'est pas amorcée dans la fibroïne avant le passage dans la presse (Ce point de vue est admis par E.H. MERCER (2)).

Discussion -

Les interprétations de J.M. LEGAY concernant les facteurs dynamiques et physiques qui interviennent pendant le filage peuvent être utilement complétées par les observations dûes au Professeur R. FRAISSE dans sa thèse de 1958 (3). Celles-ci peuvent se résumer ainsi :
Le filage ne parait possible que par la conjugaison de plusieurs facteurs, les uns à caractère dynamique, les autres d'ordre physique ou chimique.

a) les facteurs dynamiques sont en relation avec les mouvements cycliques de la tête du ver, lesquels produisent un étirement plus ou moins prononcé du fil de soie. Les variations de l'intensité de la force de traction que subit la matière soyeuse au sortir de la filière occasionnent de fréquents changements dans la section du fil et lui donnent l'aspect essentiellement irrégulier qui le caractérise.

b) Les facteurs physiques et chimiques sont en rapport avec la pression élevée exercée sur le fluide contenu dans les glandes séricigènes. Cette pression assure le cheminement progressif de la matière soyeuse à travers la presse et la filière.

Il ne parait pas y avoir intervention des muscles de la presse qui ne serait qu'un organe passif destiné à limiter (et probablement à régulariser) le débit de la sécrétion.

Pendant le 5e intermue les glandes séricigènes subissent une déshydratation progressive, laquelle doit provoquer une augmentation de la viscosité de la matière soyeuse et lui donner la consistance compatible avec la formation d'un fil long et mince.

La structure macromoléculaire de la fibroïne et, après le passage de celle-ci à travers les zones rétrécies de la presse et de la filière, l'excellente orientation de ses cristallites dans le sens de l'axe de la fibre, sont à l'origine d'un durcissement presque instantané de la soie, dès son émission.

Conclusion -

Des travaux de R. FRAISSE et J.M. LEGAY, il semble que l'on puisse admettre que la formation du fil de soie s'effectue de la manière suivante :

La fibroïne sécrétée par les cellules de la partie postérieure de la glande séricigène se rassemble et s'accumule dans la partie moyenne de cette glande formant réservoir. Elle vient en contact avec les parois de ce réservoir qui, elles-mêmes, sécrètent un peu de séricine. Cette séricine adhère aux parties extérieures de la colonne de fibroïne. La sécrétion de séricine par la paroi du réservoir augmente à mesure que l'on se rapproche de son extrémité antérieure. Le manchon de grès entourant la fibroïne augmente d'épaisseur. Parallèlement, pendant cette période, la turgescence et par suite la pression interne dans la glande augmente. Sous l'effet de cette pression, la matière soyeuse a tendance à s'échapper par le seul orifice disponible, c'est-à-dire le tube excréteur. Le fuseau de soie s'amincit et chemine à travers le tube. Le manchon de séricine subit inévitablement les mêmes modifications de forme. La couche de grès est étirée en même temps que la fibroïne et l'entoure en formant un enduit très irrégulier, d'épaisseur très variable. Poussé par la pression qui règne dans les glandes, chaque brin de soie continue son cheminement pour arriver au point de jonction des deux canaux excréteurs. C'est juste avant ce point que débouchent les deux glandes dites de LYONNET ou de FILIPPI dont le rôle est très contreversé : (4). Le liquide visqueux sécrété par ces glandes pourrait jouer le rôle de lubrifiant, selon certains auteurs. Pour d'autres, cette sécrétion contiendrait une enzyme qui interviendrait pour la coagulation de la fibroïne au moment de l'extrusion.

Dans le canal unique la jonction des deux brins élémentaires les oblige à se coller l'un à l'autre par le manchon de séricine pour former la bave, qui, après passage à travers la presse et la filière, a acquis sa forme et sa structure définitives.

-=-=-=-=-=-

CHAPITRE II

Morphologie du fil de cocon.

1° - Mesure de la grosseur.

Cette grosseur s'exprime en "deniers". Un denier correspond à un fil dont le poids est de 0 g 05 pour une longueur de 450 m. Cette grandeur est donc variable avec la densité du textile considéré.

Pour la soie grège, la densité actuellement admise est de 1,33. Le volume occupé par 450 m. d'un fil de soie de 1 denier est donc de $\frac{0,05}{1.33} = 0,0376\ cm^3$.

La surface d'une section droite de ce fil sera

$$\frac{0.0376}{450x100} = \frac{8.35}{10^7}\ cm^2 \text{ ou } 83,5 \text{ microns}^2$$

$$\text{ou encore } \frac{1}{12000}\ mm^2$$

Ce fil de 1 denier n'étant qu'une entité théorique, peut sans inconvénient être supposé cylindrique. Sa section droite sera représentée par un cercle. La grosseur apparente de ce fil correspondra au diamètre d'un cercle de 83,5 μ^2 de surface et mesurera donc : 10,6 μ

Une remarque s'impose : Les chiffres ci-dessus s'appliquent au fil de soie grège dont la densité est 1,33.

Si l'on considère le fil de soie décreusée, de densité 1,25, la section droite mesurera 89 μ 2 ou $\frac{1}{11200}\ mm^2$

le diamètre apparent : 10,8 μ

Le fil de soie tel qu'il est émis par le ver constitue la "bave", formée par la réunion des deux fils élémentaires appelés "brins". La longueur totale de la bave peut atteindre ou dépasser 1500 Mètres, avec une longueur utilisable de 600 à 800 Mètres.

La grosseur de la bave, c'est-à-dire sa plus grande largeur apparente, appelée aussi diamètre apparent, est très irrégulière (R. FRAISSE) (5).

Elle diminue plus ou moins régulièrement du début à la fin du filage et de plus, présente d'un point à un autre, des variations aléatoires dont l'importance est de 12 à 20 % en moyenne avec des pointes atteignant 60 %.

D'après les très nombreux examens faits par R.FRAISSE on peut admettre que la section droite d'une bave de soie affecte la forme d'une ellipse dont le petit axe serait dans le rapport de 0, 6 avec le grand axe.

Sachant qu'industriellement un fil de 20/22 deniers est filé avec 10 cocons en général, le titre d'une bave est en moyenne de $\frac{21}{10} = 2,10$ deniers.
Sa section droite aura donc une surface de $85 \times 2,10 = 180 \mu^2$. En appelant "a" le $\frac{1}{2}$ grand axe de l'ellipse qui représente cette section droite, et "b" le $\frac{1}{2}$ petit axe.

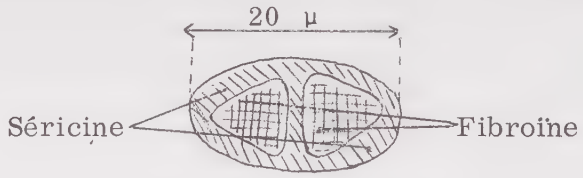
$b = Ka$ avec $K = 0,60$

$s = \pi a^2 K \quad a = 9,75 \qquad$ et $b = 9,75 \times 0,6 = 6,15$

Le petit axe de l'ellipse mesurera 12, 30μ

Le grand axe mesurera 19 μ 50

La largeur maxima de la bave, improprement appelée "diamètre" de celle-ci mesurera donc environ 20 μ, ce qui est conforme aux données habituelles. La représentation de cette section droite aura donc l'allure ci-dessous :



Il n'est pas sans intérêt de déterminer la surface occupée par la fibroïne et celle occupée par le grès. Sachant que les densités actuellement admises sont de 1, 33 pour la soie grège et 1, 25 pour la soie décreusée, et sachant en outre qu'en moyenne la soie comporte 25 % de son poids de séricine, il est facile de calculer que la densité de la séricine est de 1, 64. Il en résulte que dans une bave de soie grège, la fibroïne occupe 80 % du volume total et la séricine 20 %.

Après le décreusage le fil de soie a perdu 25 % de son poids et 20 % seulement de son volume.

Un fil de soie grège de 40/44 deniers donne après décreusage un fil de soie décreusée de 30/33 deniers.

Du fait que la section d'un fil de 1 denier varie en fonction inverse de sa densité, la ténacité de rupture, c'est-à-dire sa résistance à la rupture par unité de surface, ne sera comparable, entre la soie grège et la soie décreusée qu'à la condition d'être exprimée non en grammes par denier mais en Kg par mm2.

La ténacité de rupture d'un fil de soie (chine blanche) est en moyenne de :

4, 5 g/d pour la soie grège

et de 4, 8 g/d pour la soie décreusée.

Exprimée en Kg/mm2 elle devient

$$\frac{4,5 \times 12000}{1000} = 54 \text{ Kg pour la soie grège}$$

$$\frac{4,8 \times 11200}{1000} = 53 \text{ Kg } 800 \text{ pour la soie décreusée.}$$

ce qui montre qu'à surface égale la ténacité de rupture est pratiquement la même pour la soie grège et la soie décreusée.

ETUDE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES COUPES ULTRAMINCES DE SOIE GREGE OU DECREUSEE

Sur notre demande, Monsieur KASSENBECK, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Institut Textile de France, a bien voulu entreprendre les recherches nécessaires pour permettre la préparation de coupes ultra-minces de soie naturelle et leur examen en microscopie électronique.

Les recherches commencées en Décembre 1963 se sont immédiatement révélées très délicates.

Le 24 Juillet 1964, Monsieur KASSENBECK nous écrivait :
"Nous avons rencontré dans cette étude des difficultés considérables, auxquelles "nous n'avions pas songé dès le début. En effet le grès de la soie, la séricine, est "parfaitement soluble dans les milieux organiques que nous utilisions jusque là "pour les enrobages de fibre en vue de leurs coupes. ---------
"Ce n'est qu'au mois d'Avril de cette année que nous avons eu connaissance d'un "nouveau milieu d'enrobage mis au point par les chercheurs de l'Institut du Cancer "à Villejuif. -------
"Ce produit nous a donné de très bons résultats en particulier dans le cas de la "soie grège. Ce n'est qu'au courant du mois dernier que nous avons pu obtenir ainsi "les premières coupes ultra-minces de soie grège dans lesquelles le grès à été "conservé correctement.

"Au microscope électronique on constate fréquemment la présence de plusieurs "couches (2 à 3) de séricine qui entourent la fibre ; les couches intérieures, pro-"ches de la périphérie de la fibre, ont très souvent une structure lamellaire, alors "que la couche externe apparait plus souvent sous la forme d'un matériau spongieux.

"Cette différence de structure des couches de la séricine est peut-être à rappro-"cher de la s stinction qui est faite dans la littérature allemende entre la séricine "et la mucoïdine (SCHLEIM), celle-ci serait sécrétée dans la dernière branche du "réservoir et servirait plus à la lubrification du filament, qu'à sa cohésion. ------
"En raison des f fficultés que nous avons eues dans la préparation des coupes nous "n'avons pas encore pu entreprendre l'étude des moyens histochimiques de colora-"tion différentielle de la fibroïne et de la séricine".

Les recherches entreprises ensuite par Monsieur KASSENBECK se sont heurtées à de nouvelles difficultés qui l'ont empêché d'obtenir des images valables de la structure de la fibroïne ou de la séricine.

Les recherches nécessaires sont extrêmement longues et absorbantes et le laboratoire de Physique de l'I. T. F. étant obligé de faire face à de nombreux travaux urgents n'a pas encore eu la possibilité de les mener à terme.

Cependant les premières photographies que nous a envoyées Monsieur KASSENBECK et que nous reproduisons pages 16 et 17 présentent déjà un intérêt de tout premier plan, et illustrent de façon exceptionnelle la structure de la séricine.

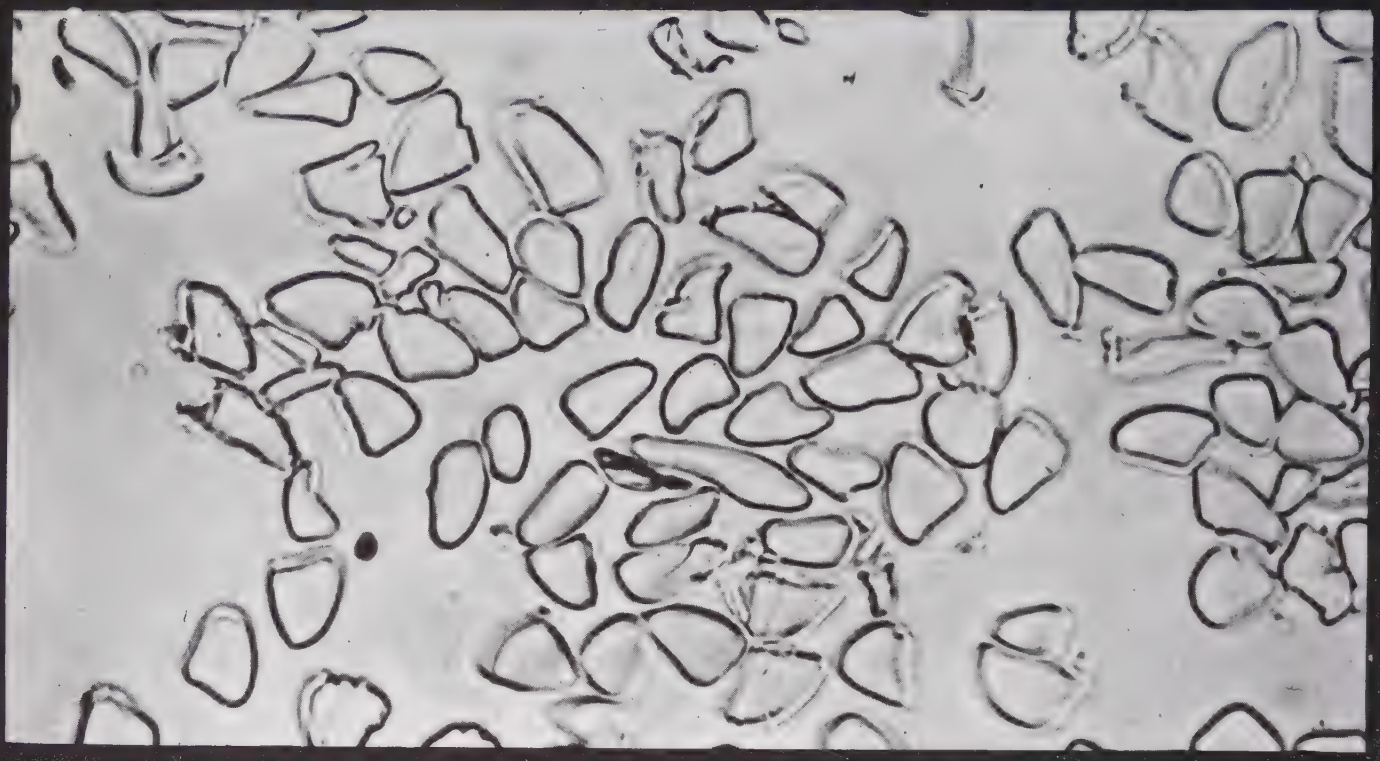
Elles augmentent certes le regret que la structure fine de la fibroïne ne soit pas mise en lumière mais elles n'en constituent pas moins le premier document (à notre connaissance) qui illustre de façon aussi claire l'association du grès et du brin de soie au sortir du cocon.

Nous en remercions Monsieur KASSENBECK et lui exprimons notre très vive reconnaissance.

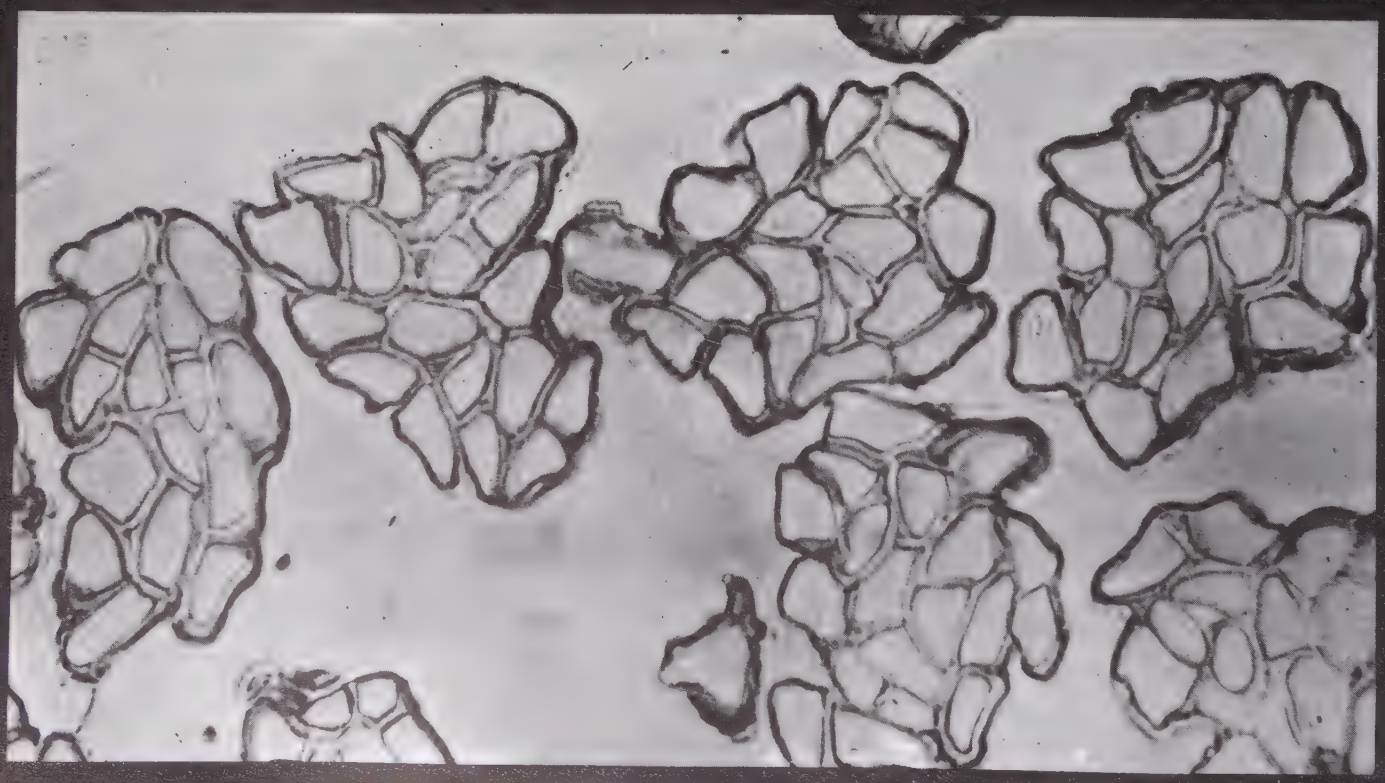
-=-=-=-=-=-=-=-

INSTITUT TEXTILE de FRANCE - Laboratoire de Physique.

Soie blanche Chine 2 bouts 20 x 22



Soie décreusée au savon (x 1 200)

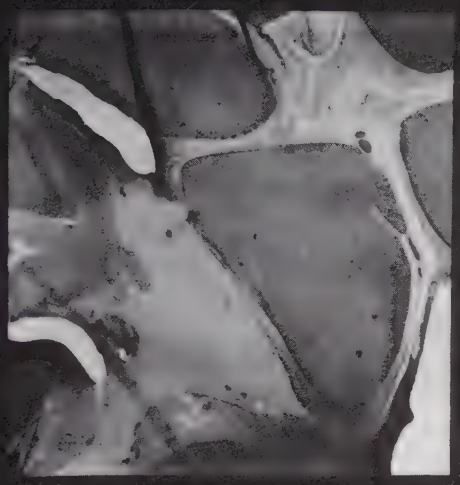


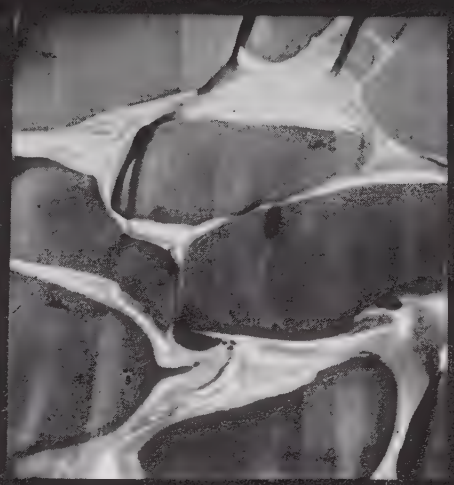
Soie grège (x 1 200)

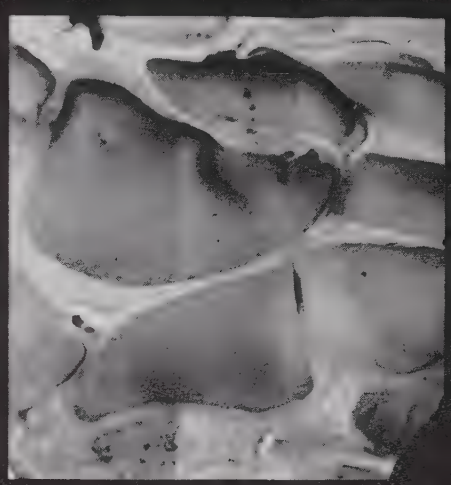
Microscopie Optique

INSTITUT TEXTILE de FRANCE - Laboratoire de Physique.

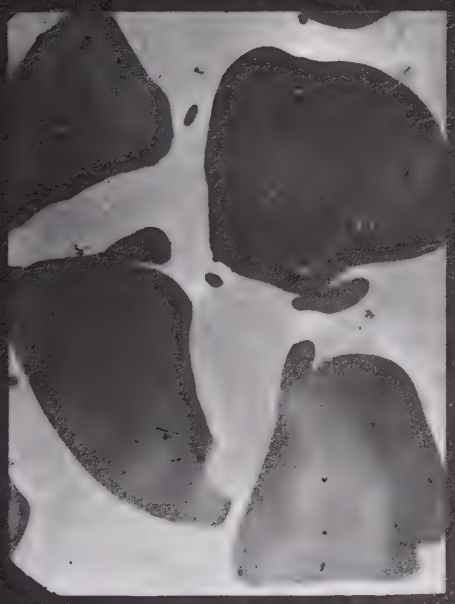
Soie blanche Chine 2 bouts 20 x 22

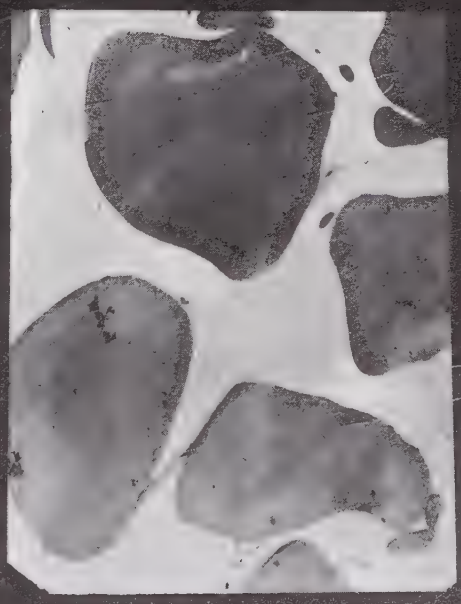


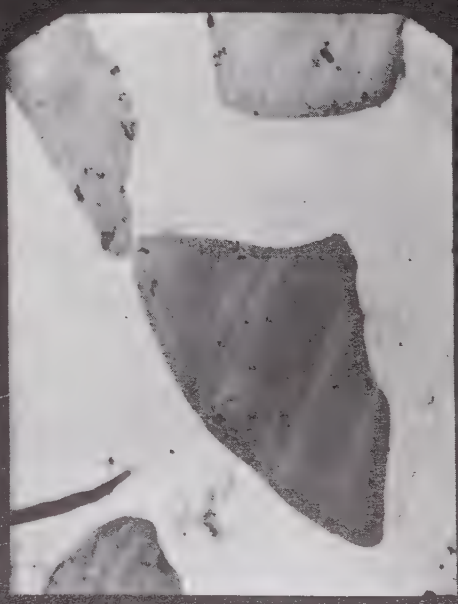




Soie grège (x 3 000)







Soie décreusée au savon (x 3 000)

Microscopie Electronique

CHAPITRE III

Rappel de quelques propriétés physiques principales.

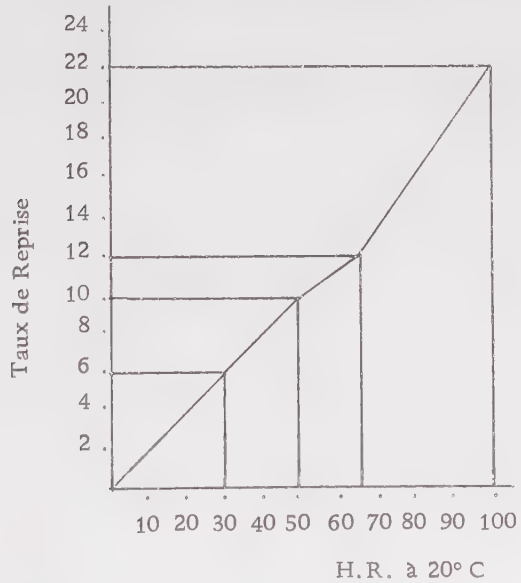
Densité - Valeurs généralement admises :
Soie grège : 1, 33
Soie décreusée : 1, 25

Chaleur spécifique (6) Fibroïne à 11 % d'eau : 0, 357
Fibroïne anhydre : 0, 279

Conductivité thermique (6) K = 0, 40 à 0, 50 pour des températures comprises entre 0 et 50° et pour une transmission de chaleur exprimée en 10^{-3} joule. cm^2. sec.

Coefficient de dilatation thermique linéaire (6) La soie grège aurait un coefficient de dilatation thermique linéaire négatif.
environ - 7 x 10^{-6} entre 100 et 130° pour la soie sèche.
Et -0, 5 à - 9 x 10^{-6} entre 0 et 40° et 15 % H. R.
On ne peut pas en tirer de déduction pour la soie dégommée.

Taux de reprise d'humidité (7)
(Fibroïne) Le taux de reprise généralement adopté est de 11 % à 25° et 65 % H. R.
Ce taux varie avec l'humidité relative selon la courbe ci-dessous(4)



Allongement de mouillage (8) : 1,23
(Fibroïne)

Coefficient différentiel d'
Anisotropie de gonflement (8) : $C.\ anis = \frac{\frac{dGD}{da}}{\frac{dGA}{da}} = 7,65$
(Fibroïne)

G_D représente le gonflement diamétal %

G_A représente le gonflement axial %

a représente le taux d'eau.

Le coefficient d'anisotropie de gonflement est relié à la valeur d'allongement de mouillage Am par la relation approchée :

$$C.\ anis = \frac{10,2}{Am} \times 0,65$$

Point iso-électrique de la Soie (9)

1° - Séricine : p.H. 4,3

2° - Fibroïne : p.H. 3,2
p.H. 4,2 (10)

Chaleur de mouillage de la Soie.

(Fibroïne) 19,83 cal. par g. de soie (II)

CHAPITRE III

B - Les propriétés dynamométriques : à l'état grège
à l'état décreusé.

Classification et définitions.

Nous utiliserons celles établies par le professeur R. FRAISSE (22) et qui sont les suivantes :

1° - Charge de rupture : Représente la charge nécessaire pour amener la rupture du fil considéré et s'exprime généralement en grammes.

2° - Allongement de rupture : Représente l'allongement de la fibre au moment de la rupture, et s'exprime en % de la longueur initiale.

3° - Charge au point d'inflexion : Représente la charge limite à partir de laquelle l'allongement cesse d'être proportionnel à la charge. Elle se mesure en grammes.

4° - Allongement au point d'inflexion : Représente l'allongement atteint sous l'effet de la charge précédemment définie.

5° - Ténacité de rupture : Exprime la charge de rupture par unité de section. Se calcule en formant le rapport de la charge de rupture au titre en denier.
S'exprime en grammes par denier.

6° - Coefficient de charge utile : Dans la pratique la charge supportée par une fibre doit rester inférieure à la charge au point d'inflexion.
Le coefficient de charge utile établit la relation entre la charge de rupture et la charge au point d'inflexion.

7° - La ténacité spécifique : Exprime la charge au point d'inflexion divisée par le titre en deniers.
S'exprime en grammes par denier.

8° - Le coefficient d'allongement utile : Etablit la relation entre l'allongement au point d'inflexion et l'allongement de rupture. En d'autres termes, il exprime la limite de l'allongement élastique, en % de l'allongement de rupture.

9° - Le coefficient d'allongement élastique : Exprime le rapport entre l'allongement au point d'inflexion et la charge au même point en grammes.

10°- Le coefficient d'allongement élastique spécifique: Il représente l'allongement d'un fil de titre égal à l'unité quand il est soumis à une force de traction de I g. Il se calcule en faisant le produit du coefficient d'allongement élastique par le titre.

11°- Le module d'Elasticité ou module de Young:
Ce module est égal au rapport de la force appliquée à la fibre, à l'allongement de cette fibre.
Soit F la force appliquée par unité de surface.
Δ L l'allongement produit
L la longueur initiale
E le module de Young.
La loi de Hooke qui exprime les rapports existant entre la force appliquée et l'allongement produit s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{F}{E} \qquad E = \frac{F}{\frac{\Delta L}{L}}$$

Cette loi de Hooke n'est véritablement applicable aux fibres textiles que pour les forces appliquées faibles qui produisent des allongements élastiques de la fibre, c'est-à-dire qui disparaissent entièrement quand la force appliquée est supprimée.

En prenant l'inverse du module de Young $X = \frac{1}{E}$

ou $X = \frac{\frac{\Delta L}{L}}{F}$ on retrouve le cœfficient d'allongement élastique défini en 9°.

-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE IV

Rappel de la Composition chimique actuellement admise.

Les renseignements les plus récents que nous avons trouvés dans la littérature sont ceux qui sont exposés dans le travail de J. M. LEGAY (12) d'après le tableau de Kiruma et Fukuda au Symposium international de génétique de Tokio en 1956.

Ce tableau est le suivant :

Tableau I

Acides aminés	Fibroïne	Séricine	Soie totale
ALANINE	28.30 %	4.00 %	25.00 %
ARGININE	0.83	4.09	1.65
ACIDE ASPARTIQUE	1.60	16.80	5.50
ACIDE GLUTAMIQUE	1.37	10.65	2.10
GLYCINE	42.80	8.60	33.60
HISTIDINE	0.35	1.39	0.73
ISOLEUCINE	1.30	0.80	1.45
LEUCINE	1.00	0.88	0.96
LYSINE	0.42	5.84	1.22
METHIONINE	0.11	-	0.15
PHENYLALANINE	1.07	0.65	1.11
PROLINE	0.48	-	0.48
SERINE	14.70	30.10	16.00
THREONINE	1.12	5.18	3.00
TRYPTOPHANE	0.26	0.00	0.49
TYROSINE	13.75	3.80	12.35
VALINE	2.88	1.85	3.15

Les formules de ces différents amino-acides sont indiquées dans le tableau suivant (Tableau II) ainsi que les quantités de chacun d'eux en milli-équivalents par gramme de Fibroïne, de séricine ou de soie grège (Tableau III).

LES AMINO ACIDES DE LA SOIE

Tableau II

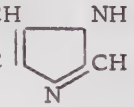
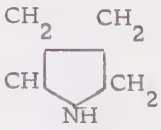
ALANINE	P.M.	89	$HOCO-CH(NH_2)-CH_3$
ARGININE	"	174	$HOCO-CH(NH_2)-(CH_2)_3-C(NH_2)=NH$
ACIDE ASPARTIQUE	"	133	$HOCO-CH(NH_2)-CH_2-COOH$
ACIDE GLUTAMIQUE	"	147	$HOCO-CH(NH_2)-(CH_2)_2-COOH$
GLYCINE	"	75	$HOCO-CH(NH_2)-H$
HISTIDINE	"	155	$HOCO-CH(NH_2)-CH_2-C$ 
LEUCINE	"	131	$HOCO-CH(NH_2)-CH_2-CH-(CH_3)_2$
ISOLEUCINE	"	131	$HOCO-CH(NH_2)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
LYSINE	"	146	$HOCO-CH(NH_2)-(CH_2)_4-NH_2$
SERINE	"	105	$HOCO-CH(NH_2)-CH_2OH$
THREONINE	"	119	$HOCO-CH(NH_2)-CH(OH)-CH_3$
TYROSINE	"	181	$HOCO-CH(NH_2)-CH_2-C_6H_4OH$
TRYPTOPHANE	"	206	$HOCO-CH(NH_2)-CH_2-$
VALINE	"	117	$HOCO-CH(NH_2)-CH(CH_3)_2$
METHIONINE	"	135	$HOCO-CH(NH_2)-CH-S-CH_3$
PHENYLALANINE	"	152	$HOCO-CH(NH_2)-C_6H_5$
PROLINE	"	115	$HOCO-$ 

Tableau III

TENEUR DE LA SOIE EN MILLI-EQUIVALENTS/GRAMME DE CHACUN DE SES COMPOSANTS.

AMINO-ACIDES	FIBROINE		SERICINE		SOIE TOTALE	
	%	M.eq. par gr.	%	M.eq. par gr.	%	M.eq. par gr.
ALANINE	28.30	$\frac{283}{89} = 3.20$	4.00	$\frac{40}{89} = 0.45$	25.00	$\frac{250}{89} = 2.80$
ARGININE	0.83	$\frac{2x8.3}{174} = 0.09$	4.09	$\frac{40.9}{174} x2 = 0.47$	1.65	$\frac{16.5}{174} = 0.09$
AC. ASPARTIQUE	1.60	$\frac{2x16}{133} = 0.24$	16.80	$\frac{168}{133} x2 = 2.52$	5.50	$\frac{55}{133} x2 = 0.82$
AC. GLUTAMIQUE	1.37	$\frac{2x13.7}{147} = 0.18$	10.65	$\frac{106}{147} x2 = 1.44$	2.10	$\frac{21}{147} x2 = 0.28$
GLYCINE	42.80	$\frac{428}{75} = 5.70$	8.60	$\frac{86}{75} = 1.15$	33.60	$\frac{336}{75} = 4.48$
HISTIDINE	0.35	$\frac{3.5}{155} = 0.02$	1.39	$\frac{13.9}{155} = 0.09$	0.73	$\frac{7.3}{155} = 0.04$
ISOLEUCINE	1.30	$\frac{13}{131} = 0.10$	0.80	$\frac{16.8}{131} = 0.13$	1.45	$\frac{24.1}{131} = 0.18$
LEUCINE	1.00	$\frac{10}{131} = 0.07$	0.88		0.96	
LYSINE	0.42	$\frac{4.2}{146} x2 = 0.05$	5.84	$\frac{58.4}{146} x2 = 0.80$	1.22	$\frac{12.2}{146} x 2 = 0.17$
METHIONINE	0.11	$\frac{1.1}{135} = 0.00$	0.00	$= 0.00$	0.15	$\frac{1.5}{149} = 0.00$
PHENYLALANINE	1.07	$\frac{10.7}{128} = 0.08$	0.65	$\frac{6.5}{128} = 0.05$	1 11	$\frac{11.1}{126} = 0.08$
PROLINE	0.48	$\frac{4.8}{113} = 0.04$	0.00	0.00	0.48	$\frac{4.8}{113} = 0.04$
SERINE	14.700	$\frac{147}{105} = 1.40$	30.10	$\frac{301}{105} = 2.88$	16.00	$\frac{160}{105} = 1.52$
THREONINE	1.12	$\frac{11.2}{119} = 0.09$	5.18	$\frac{51.8}{119} = 0.43$	3.00	$\frac{30}{119} = 0.25$
TRYPTOPHANE	0.26	$\frac{2.6}{206} = 0.01$	0.00	0.00	0.49	$\frac{4.9}{206} = 0.02$
TYROSINE	13.75	$\frac{137}{181} = 0.75$	3.80	$\frac{38}{181} = 0.21$	12.35	$\frac{123}{181} = 0.68$
VALINE	2.88	$\frac{28.8}{117} = 0.24$	1.85	$\frac{18.5}{117} = 0.15$	3.15	$\frac{31.5}{117} = 0.27$
Totaux	112.34	12.26	84.63	110.77	108.94	11.72

Teneurs en Cendre.

En moyenne :	Soie grège	:	environ 1 %
	Fibroïne	:	" 0.3 %
	Séricine	:	" 3 %

Composition des cendres (4)

Tableau IV

CaO	:	53,1	Al_2O_3	:	1,4
K_2O	:	11,3	SO_2	:	8,3
Na_2O	:	6,2	P_2O_5	:	4,9
MgO	:	6,1	SiO_2	:	4,5
Fl_2O_3	:	1,8	Cl	:	1,5

Comparaison de la Séricine et de la Fibroïne -

L'examen du tableau I montre immédiatement les différences de constitution qui existent entre la Séricine et la Fibroïne. Alors que dans la fibroïne 2 acides aminés : Alanine et Glycine représentent 61 % de la composition totale, dans la Séricine, ils n'en constituent que 12,61 %.

En revanche, les acides Aspartique et glutamique représentent à eux seuls 27.40 % du poids de la Séricine, contre 2,97 % seulement de celui de la Fibroïne. En outre, la Sérine intervient pour 30.10 % dans la Séricine et pour 14.70 % seulement dans la Fibroïne. Les différences de réactions du grès et de la soie décreusée vis-à-vis des bains de décreusage sont donc tout à fait normales. En examinant ultérieurement les différences de structures de ces deux matières, nous verrons que de nouvelles et importantes raisons viennent encore justifier ces différences de sensibilité.

Ces différences de composition et de structure entrainent en outre pour la séricine et la fibroïne des différences de capacités de réaction :

L. VIGNON (13) en mesurant les quantités de chaleur dégagées par la soie grège et par la soie décreusée, au contact de différents acides et de différentes bases a établi que les intensités des fonctions chimiques de la Séricine et de la fibroïne, se trouvent entre elles dans un rapport sensiblement constant qui est de

$$\frac{\text{grès}}{\text{fibroïne}} = 1.451$$

Ceci peut se traduire en disant que dans le grès il y aurait plus de groupements terminaux acides ou basiques libres que dans la fibroïne.

-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE V

La Structure de la soie.

La structure de la soie est en rapports trop étroits avec ses propriétés physiques ou chimiques pour qu'il soit possible de comprendre ou d'expliquer les modifications que subissent celles-ci sous l'action des traitements de décreusage, sans faire appel aux particularités de cette structure.

De ce fait nous nous trouvons entrainés à exposer les principaux points des conceptions actuelles, en nous bornant à ceux qui seront directement intéressés par les phénomènes provoqués au cours des différents décreusages. Nous ferons cet exposé en allant du visible à l'invisible, c'est-à-dire du "brin" de soie jusqu'à la macromolécule.

A l'extérieur du brin de soie apparait, sous forme d'un manchon très irrégulier, la couche de grès ou Séricine.

Examiné au microscope, ce grès apparait sous forme d'un amas de grains amorphes de grosseurs et de formes irrégulières. Il n'est pas possible, au niveau de la microscopie optique, de distinguer un système quelconque d'organisation de la matière constituant ce grès, qui parait simplement collé (à la manière d'un quelconque encollage textile) à la surface du fil de fibroïne.

Sous le même grossissement, la fibroïne a l'apparence d'un fil fin, transparent, de grosseur un peu irrégulière et de section triangulaire. Son aspect n'est en rien comparable à celui du grès.

Pour pousser un peu plus loin l'examen direct sous microscope, jusqu'à (x 1000) il est intéressant d'écraser simplement le brin de soie grège entre deux lames de verre. Sous l'effet de cet écrasement le grès se divise en grains un peu plus fins mais conserve le même aspect amorphe et irrégulier.

L'âme de fibroïne se déforme sans rien révéler de sa structure. Mais si on débarrasse le brin de soie de son grès en ayant soin d'employer un bain (acide ou alcalin) plus agressif qu'un bain de décreusage habituel, on constate qu'à l'écrasement le brin de fibroïne se divise en fibrilles dont le diamètre apparent varie de 0,5 à 1,5μ environ.

Ce phénomène explique l'accident redouté des teinturiers, sous le nom de blanchissures et qui, industriellement, est causé par des écorchures de la fibre, dûes à des frottements en milieu chaud et plus ou moins agressif.

La structure fibrillaire de la fibroïne apparait donc très facilement, alors que le grès, conserve toujours son apparence amorphe.

Pour aller au delà, dans l'étude de la structure, l'intervention de méthodes spéciales est nécessaire. Les travaux considérables effectués au cours de ces dernières décennies ont permis de préciser non seulement la composition de la Séricine et de la Fibroïne, mais encore les détails de leur architecture macromoléculaire.

Les amino-acides qui sont les éléments constitutifs de la séricine et de la fibroïne sont associés en longues chaines appelées chaines polypeptidiques. Les propriétés de ces chaines sont déterminées par la nature des différents amino-acides qui les constituent.

Dans le cas de la Séricine, en examinant sa composition (tableau I) on voit que 80 % environ des amino-acides qui la composent comportent des groupements latéraux volumineux.

Ces groupements latéraux s'opposent au rapprochement et à l'orientation des différentes chaines et par suite confèrent au grès de la soie une constitution amorphe analogue à celle des protéines globulaires voisines de la gélatine (15) (16).

Au contraire dans la fibroïne la proportion des amino-acides à très faibles groupements latéraux, H ou CH_3 dépasse 70 % des macromolécules, conditions essentielles de leur orientation et de leur cohésion.

Les rechercher les plus précises ont montré (15) que dans la macromolécule de fibroïne existent des régions amorphes et des régions cristallines, à raison d'environ 30 % des premières et 70 % des secondes.

Les régions cristallines se composent de séquences régulières de motifs Alanyl-Glycine alors que les régions amorphes sont formées par des séquences irrégulières composées de motifs Glycine-amino-acides, ces derniers étant successivement et irrégulièrement tous les autres amino-acides composant la fibroïne.

Les chaines polypeptidiques ainsi formées ont une longueur moyenne d'environ 1750 Å. La périodicité , c'est-à-dire la distance séparant deux motifs identiques est de 7 Å (17). La distance interchaines est de l'ordre de 4,5 Å, ce qui

est particulièrement favorable pour l'intervention des forces de Van der Waals.

Les fibres de soie sont formées de telles chaines tendues, attachées l'une à l'autre par des liaisons hydrogène latérales (18). Ce sont ces assemblages qui constituent d'abord les micro-fibrilles, puis les fibrilles élémentaires et enfin les fibrilles visibles au microscope.

De cette analogie de structure, depuis la macromolécule jusqu'à la fibre en passant par les microfibrilles, les fibrilles et les faisceaux de fibrilles, il résulte une analogie de propriétés entre ces différents éléments.

Ainsi s'expliquent les qualités dynamométriques de la soie qui joint à une ténacité élevée une très grande souplesse. Les séquences régulières alanyl-glycine sont responsables de la ténacité et les séquences irrégulières correspondant aux domaines amorphes permettent une bonne souplesse latérale (19).

Les courbes charge-allongement dépendent vraiment de cette architecture macromoléculaire. L'allongement se réalise par déformation des régions amorphes et la résistance à l'allongement par la forte cohésion intermacromoléculaire dans les zones cristallines (20).

La cohésion entre les macromolécules est assurée par trois types principaux d'interaction (21).

1° - les liaisons de Van der WALLS de quelques centaines de calories.

2° - les liaisons polaires de 2 à 3 milliers de calories.

3° - les liaisons hydrogène dépassant 6.000 calories.

Ces liaisons interviennent également de même façon de proche en proche, entre les microfibrilles, les fibrilles, les faisceaux de fibrilles pour assurer la cohésion de la fibre toute entière.

-=-=-=-=-=-=-

PREMIERE PARTIE

II - Choix des propriétés caractéristiques utilisées comme test et détermination expérimentale de leur valeur, pour la qualité de soie utilisée dans cette étude.

Généralités.

Toute une partie de notre étude repose sur l'étude des dégradations que la fibroïne peut subir ou risque de subir, du fait du décreusage. L'apparition ou l'évolution de ces dégradations ne peut évidemment s'apprécier ou se mesurer que par comparaison entre les valeurs initiales de quelques propriétés caractéristiques choisies comme tests, et celles que ces mêmes propriétés ont acquises à la suite du décreusage étudié.

Il faut donc tout d'abord choisir ces propriétés et ensuite déterminer expérimentalement leurs valeurs pour la fibroïne non dégradée. C'est là que des précautions spéciales sont nécessaires. La soie étant le produit d'un être vivant, ses qualités sont influencées par un grand nombre de facteurs biochimiques. Ces variations dépendent non seulement de la race des producteurs, mais encore dans une même race du lot de soie utilisé. De telle sorte qu'aucune de leurs valeurs n'est et ne peut être normalisée. Il nous a donc fallu, pour notre travail, déterminer toutes ces valeurs en utilisant des échantillons moyens du lot de soie sélectionné pour tout l'ensemble des essais.

Ce lot était constitué par une qualité de soie très classique :

Chine Blanche - 40-44 deniers

2 bouts 20-22 deniers.

PREMIERE PARTIE - II - Suite

CHAPITRE I

Les propriétés choisies comme tests.

Nous avons retenu au total :

- trois tests physiques
- deux tests chimiques
- un test tinctorial.

A - Tests physiques.

1° - Aspect extérieur.

De toutes les qualités de la soie, son aspect extérieur est bien entendu le plus facile à remarquer. Sous microscopie cet aspect, pour la fibroïne non dégradée, est fort caractéristique. Lisse et translucide, la fibre ne présente que quelques très rares fibrilles, contrairement à ce qui se passe lorsqu'il y a contact prolongé avec un bain agressif. Bien entendu, il n'y a pas de valeur chiffrable, mais les possibilités de comparaison sont très suffisantes pour justifier l'utilisation de ce test.

2° - Poids et titre.

La teneur en grès d'une qualité de soie est variable dans d'assez fortes proportions, même à l'intérieur d'un lot d'une qualité de soie bien définie. La valeur moyenne obtenue sur un nombre suffisant d'essais, représente cependant la meilleure valeur utilisable pour apprécier le pourcentage de grès éliminé.

Elle se détermine par le décreusage classique en deux bains de savon successifs, à 10 grammes par litre, pH de 9, 8 à 10 et d'une durée de 45 mn pour chacun des deux bains, à la température de 96 à 98° C. D'autre part, le titre de la soie étant l'expression d'un poids pour une longueur déterminée, la perte de poids au décreusage permet, à partir du titre de la soie grège, de connaitre le titre de la soie décreusée et par suite de calculer les valeurs des propriétés dynamométriques, par unité de titre.

3°- Propriétés dynamométriques.

Telles qu'elles sont définies au chapitre III précédent, ces propriétés donnent une image assez fidèle des dégradations subies par la fibroïne et permettent une certaine localisation de celles-ci à l'intérieur des macromolécules. Leur détermination présente donc une réelle importance, elle est exposée en détail dans le chapitre suivant (chapitre II).

B - Tests chimiques.

Dans les recherches de laboratoire , trois tests chimiques sont en général utilisés pour étudier les dégradations de la fibroïne (23) (24).

Ce sont : la fluidité par la méthode de HOWITT
la perte à la soude par la méthode OKU-SCHIMITZU
le test de HARRIS par mesure de l'absorption de soude.

1° - Fluidité.

La méthode de HOWITT consiste à mesurer la viscosité ou mieux son inverse, la fluidité, d'une dispersion de fibroïne dans la cupriéthylène diamine. Elle s'exprime en poises réciproques. L'augmentation de la fluidité est une traduction fidèle de la dégradation chimique de la fibroïne. On constate notamment que l'augmentation de la fluidité va de pair avec la diminution de la ténacité.

2° - Perte à la soude.

Cette méthode créée à l'origine par les japonais OKU et SCHIMITZU pour l'étude des soies de différentes origines a reçu une extension importante à la suite des travaux de P. ROCHAS et S. PIERRET (23). Elle consiste à mesurer la perte de poids d'un échantillon de fibroïne sous l'action d'un bain titré de soude caustique, dans des conditions précises de température et de durée. Les résultats fournis permettent de déterminer l'origine des dégradations subies par la soie :

La perte à la soude diminue quand la dégradation a été effectuée par voie alcaline.

Elle n'augmente pas, ou très peu, pour de faibles dégradations acides; il faut atteindre de fortes dégradations pour que l'augmentation de perte à la soude soit très marquée.

Dans la limite de nos essais de décreusage, nous avons essayé d'utiliser ce test pour suivre la marche de la dégradation de la fibroïne.

Nous avons constaté :

1° - en milieu neutre, pour des températures supérieures à 100° (eau surchauffée) la perte à la soude diminue quand la dégradation augmente.

2° - en milieu alcalin, la perte à la soude diminue également quand la dégradation augmente mais cette diminution est trop irrégulière pour être utilisée comme test de dégradation.

3°- en milieu acide, les variations de perte à la soude en fonction des dégradations subies ne sont pas assez régulières pour être considérées comme caractéristiques de leur importance.

En résumé, pour l'étude du décreusage nous n'avons pu utiliser les indications fournies par la perte à la soude que lorsque les dégradations étaient provoquées en milieu neutre.

3°- Test de HARRIS ou absorption de soude.

Cette méthode consiste à immerger 250 mg de fibroïne sèche, dans 10 cm^3 de soude caustique décinormale à 0° pendant 24 heures. Le titrage de la solution de soude permet de déduire l'absorption par la soie, en millimolécules, de soude par gramme de fibroïne.

En principe les résultats devraient permettre une estimation du nombre de groupes carboxyliques libres, et par suite, de suivre les dégradations subies par la fibroïne (26).

En fait, les résultats obtenus se sont révélés dans le cas du décreusage peu reproductibles.

En 1955, le Chanoine PINTE et P. ROCHAS, signalaient des difficultés d'interprétation.

Les nombreux essais effectués sur notre demande en 1963 et 1964 par le C.R.S.I.T. ont confirmé ces difficultés ou ces incertitudes.

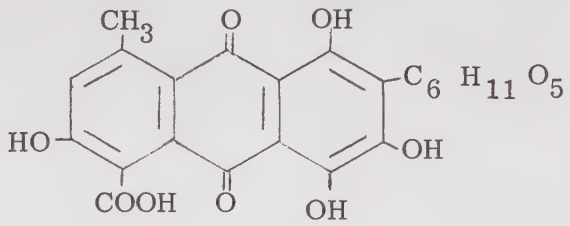
N'ayant pu établir un rapport à peu près stable, entre les dégradations de la fibroïne et les valeurs du Test de HARRIS, nous avons préféré ne pas l'utiliser.

C - Le contrôle tinctorial par teinture au Picrocarmin -

Tous les teinturiers ayant la pratique du décreusage de la soie connaissent la propriété qu'a le picrocarmin de donner une coloration rouge intense avec la soie grège, et une coloration jaune très pure avec la soie parfaitement décreusée. Cette sélectivité est couramment utilisée pour vérifier l'achèvement du décreusage.

Comment s'explique cette sélectivité ?

Le picrocarmin est un mélange de picrate et de carminate de magnésie. L'acide picrique possède une petite molécule, P.M. 229, alors que l'acide carminique possède au contraire une très grosse molécule de P.M. 492, et répondant à la formule ci-dessous :



La différence considérable de structure de ces deux molécules, correspond évidemment à des possibilités tinctoriales très différentes.

Monsieur E. LABRE, Directeur Technique à la Française des Matières Colorantes nous écrivait à ce sujet :

"La fibroïne et la séricine qui possèdent une composition centésimale très voisine

$C_{15} H_{23} N_5 O_6$ pour la fibroïne

$C_{15} H_{25} N_5 O_8$ pour la séricine

peuvent se comporter très différemment en teinture, du fait de l'orientation ou de la non orientation de certains groupements fonctionnels de la fibroïne et de la séricine".

La séricine possède en effet une structure très relâchée, non orientée, plus amorphe que celle de la fibroïne et peut probablement accepter certains colorants comme le Carminate de magnésie, alors que la fibroïne le refuse. En revanche, la fibroïne accepte le picrate de magnésie."

Les essais que nous avons faits nous ont montré que si la fibroïne était volontairement dégradée par une augmentation excessive soit de la durée, soit de la température, soit de l'alcalinité des bains de décreusage, elle acceptait le carminate de magnésie, en quantités croissantes avec l'agressivité des bains. De jaune pur, sa coloration passait à l'orange, puis au rose carmin très pur.

Ces changements de coloration étaient en concordance à la fois avec l'augmentation de la fluidité et avec la diminution de la ténacité.

C'est ce qui nous a permis, au cours de cette étude, d'utiliser ce test comme moyen supplémentaire d'appréciation de la dégradation de la fibroïne.

-=-=-=-=-=-=-=-

PREMIERE PARTIE - II - Suite

CHAPITRE II

Déterminations expérimentales

A - Tests Physiques -

1° - Aspect extérieur

· Sous grossissement x 600 - fibre lisse, translucide, quelques très rares fibrilles détachées de la fibre principale.

2° - Poids et titre.

Soie grège - Titre 42 deniers. Teneur en grès 24, 5 %.
Soie décreusée - Poids = 75, 5 % du poids grège
Titre : 31, 7 deniers.

3° - Propriétés dynamométriques.

Toutes les mesures ont été effectuées par les soins du Laboratoire de Physique du C. R. S. I. T. de Lyon à l'aide du dynamomètre Inströn à enregistrement automatique.

Les résultats numériques qui nous serviront de tests sont groupés dans les tableaux suivants :

Tableau I : Soie grège : les valeurs dynamométriques en fonction de la charge globale.

Tableau II : Soie décreusée : " " " "

Tableau III : Les valeurs dynamométriques en fonction de la charge par unité de surface.

Tableau IV: Variations des propriétés d'élasticité de la soie grège et décreusée en fonction de la charge- Cycle d'Hysteresis.

Tableau V : Les allongements en fonction des charges.

Ces mêmes résultats sont représentés par les graphiques

N° 1 : Courbes force - allongement.
N° II : Cycles d'Hysteresis.

TABLEAU I

SOIE GREGE (Chine Blanche 40/44)

Valeur des essais	Perte au décreusage %	Titre de la soie (d)	Charge de rupture (g)	Allong^t de rupture %	Coordonnées du point d'Inflexion	
					Force (g)	Allong^t %
Maxi			194	24.80	63.50	1.35
Mini			160	16.00	54.00	1.10
Moyenne		42 d	174	20.60	57.00	1.22

TABLEAU II

MEME SOIE DECREUSEE

Valeur des essais	Perte au décreusage %	Titre de la soie (d)	Charge de rupture (g)	Allong^t de rupture %	Coordonnées du point d'Inflexion	
					Force (g)	Allong^t %
Maxi	27.40	30.30	158	19.70	49	1.70
Mini	23.00	32.40	132	14.30	40	1.40
Moyenne	24.50	31.70	144	16.70	43	1.57

Les valeurs portées dans le tableau I sont établies en fonction des charges globales, qui sont les mêmes pour la soie grège et la soie décreusée.

Par suite du décreusage, le fil de soie a perdu en moyenne 24,5 % de son poids. De ce fait, le titre est passé de 42 deniers à 31,70 deniers. Les charges étant restées les mêmes se trouvent être pour la soie décreusée et par unité de surface, égales à 132 % de celles appliquées sur la soie grège.

Pour que les déformations subies soient comparables, il est donc nécessaire d'établir leurs valeurs en fonction des charges par unité de surface, l'unité de surface choisie étant celle du fil de 1 denier.

Ce sont ces valeurs qui sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III

Valeur	Ténacité de rupture (g/d)	Ténacité spécifique ou utile.	Coef. de charge utile.	Coef. d'allongt utile	Coef. d'allongt Elastique	Coef. d'allongt Elastique spécifique (%)	Module de Young au point d'inflexion (g/d)
		1° - pour la Soie grège					
Maxi	4.61	1.51	0.328	0.068	0.0216	0.97	110
Mini	3.80	1.26	0.337	0.056	0.0187	0.77	130
Moyenne	4.15	1.36	0.328	0.059	0.0214	0.90	111
		2° - pour la même Soie décreusée					
Maxi	5.20	1.61	0.310	0.086	0.0380	1.20	95
Mini	4.10	1.23	0.330	0.098	0.0322	1.04	87
Moyenne	4.50	1.36	0.302	0.094	0.0364	1.15	87

TABLEAU IV

Cycles d'Hysteresis

A - En fonction des charges globales (g)

Force globale appliquée (g)	Allongement %	Allongement résiduel %	Récupération élastique %
	1° - SOIE GREGE		
20	0.82	0.04	96
40	1.42	0.08	95
60	2.02	0.16	92
80	3.20	0.41	88
100	6.22	2.12	65
	2° - SOIE DECREUSEE		
20	1.43	0.20	86
40	2.32	0.56	76
60	4.03	1.68	58
80	6.94	3.58	48
100	10.28	6.32	39

B - En fonction des charges par unité de surface (g/d)

Force appliquée par unité de titre (g/d)	Allongement %	Allongement résiduel %	Récupération élastique %
	1° - SOIE GREGE		
0.5	0.87	0.04	95
1.0	1.50	0.09	94
1.5	2.25	0.18	92
2.0	3.40	0.42	88
2.5	6.50	2.33	64
	2° - SOIE DECREUSEE		
0.5	1.16	0.12	90
1.0	2.15	0.40	82
1.5	3.05	1.02	66
2.0	4.25	1.78	60
2.5	6.90	3.30	46

TABLEAU V

Allongements en fonction des Charges

A - Charges globales (en g)
B - Charges par unité de titre (en g/d)

1° - pour la soie grège
2° - pour la soie décreusée normalement.

A - en fonction des Charges globales (en grammes)			B - en fonction des charges par unité de titre. (en grammes/denier)		
Points particuliers	charges (en g/d)	Allong^{ts} %	Points particuliers	charges (en g/d)	Allong^{ts} %
		1° - SOIE GREGE			
Inflexion	57	1.22	Inflexion	1.36	1.22
	100	6.22		2.	3.40
	150	13.70		3.	8.57
Rupture	174	20.60		4.	18.60
			Rupture	4.15	20.60
		II° - SOIE DECREUSEE			
Inflexion	43	1.57	Inflexion	1.36	1.57
	100	10.28		2.	4.25
Rupture	144	16.70		3.	9.20
				4.	12.50
			Rupture	4.53	16.70

G R A P H I Q U E N° I

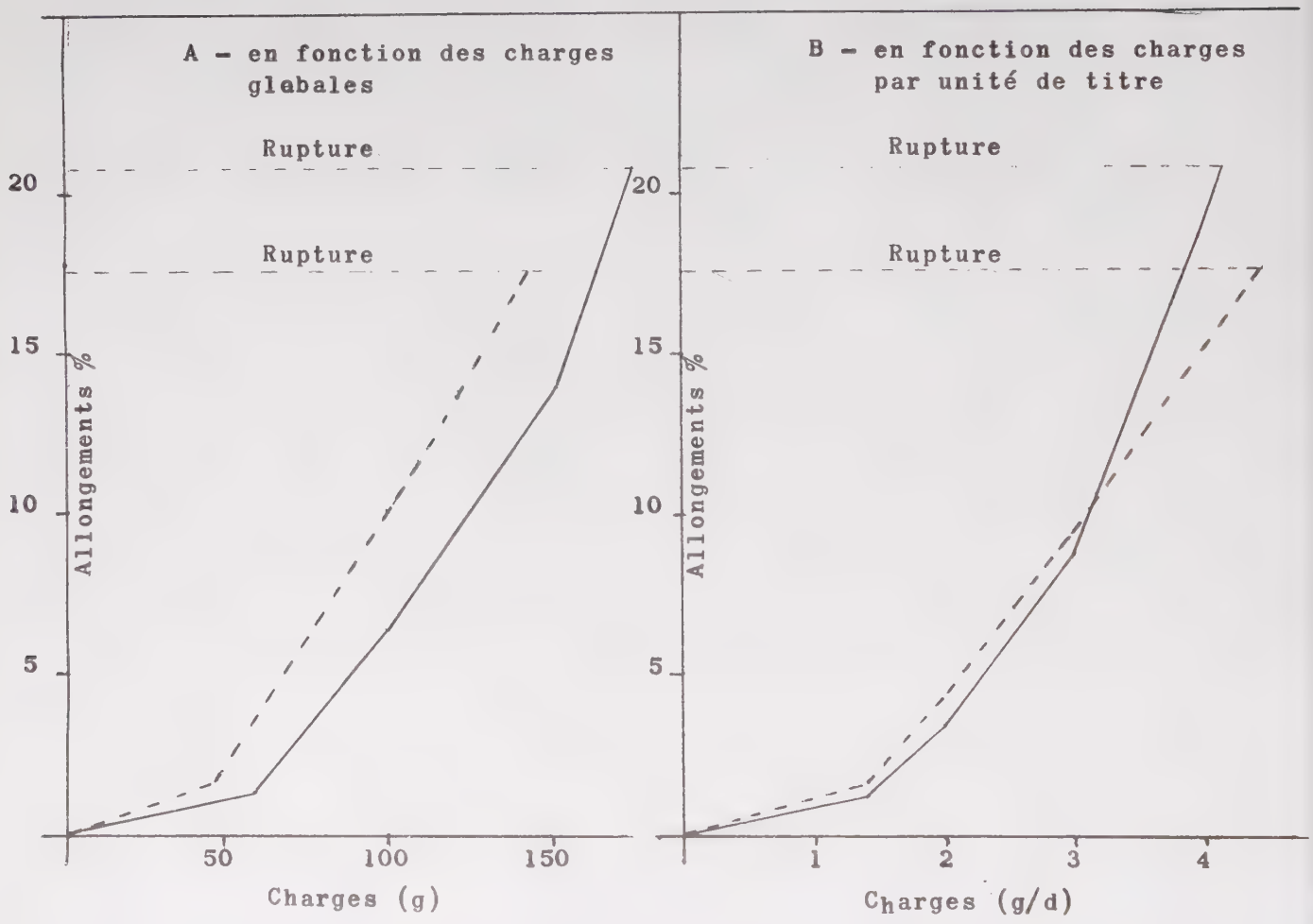
Courbes charges - Allongements

A - Charges globales (en g)

B - Charges par unité de titre (g/d)

1°) - pour la soie grège : _____

2°) - pour la soie décreusée : - - -



CYCLES GRAPHIQUE N° 11

POUR SOIE GREGE ET POUR SOIE DECREUSEE

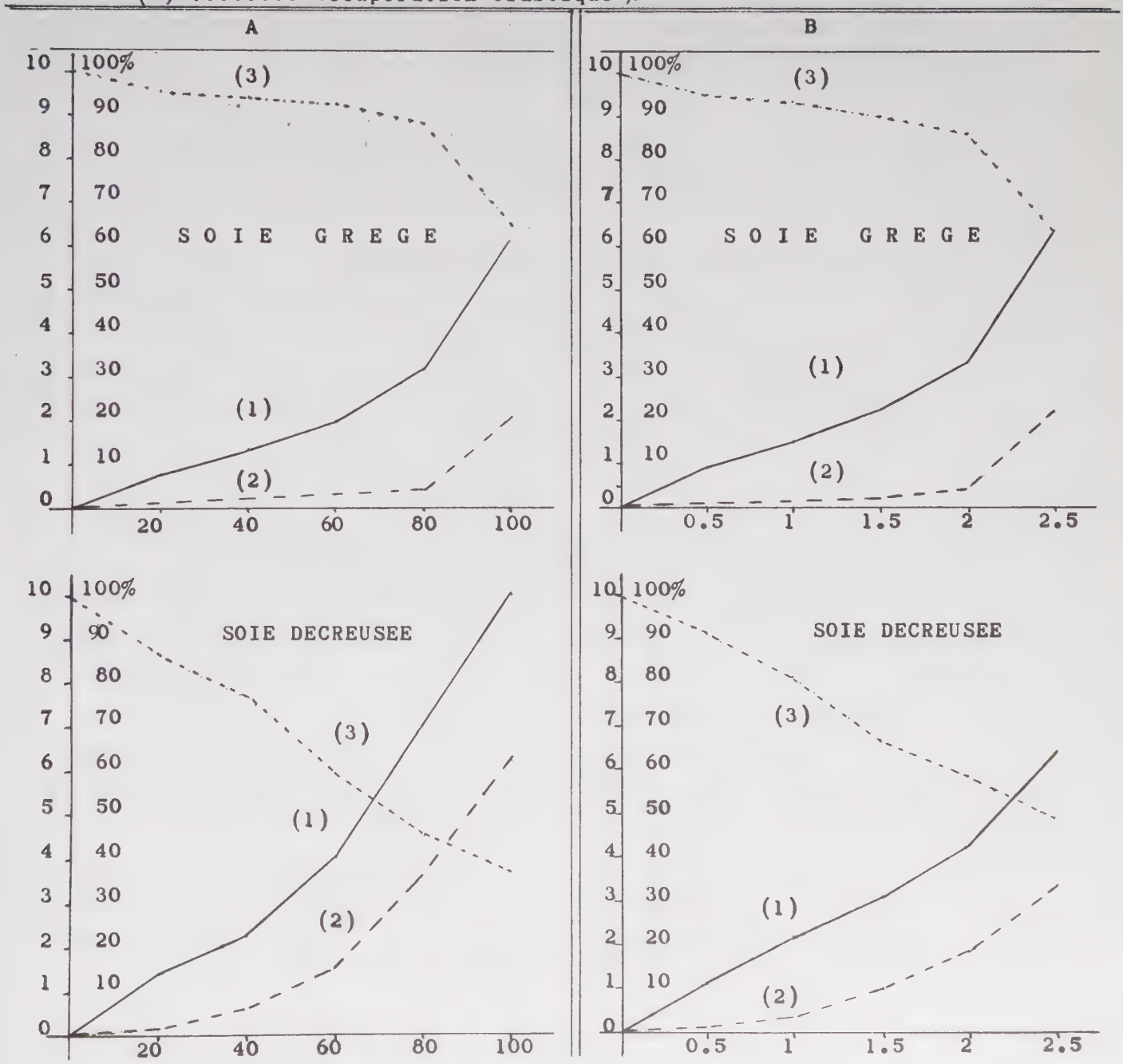
A - EN FONCTION DES CHARGES GLOBALES (en grammes)

B - EN FONCTION DES CHARGES PAR UNITE DE TITRE (g/d)

(1) _____ Allongement %

(2) - - - - Allongement résiduel %

(3) ..... Récupération élastique %



RESUME ET CONCLUSION

1° - Charges de rupture.

La soie grège supporte jusqu'à la rupture une charge plus forte que celle que peut supporter la même soie décreusée. Le grès intervient donc pour augmenter la ténacité de la soie. En faisant le rapport des titres de la soie grège et de la soie décreusée $\frac{Td}{Tg}$ on trouve qu'il est plus élevé que celui de la charge de rupture de la soie grège et de la charge de rupture de la même soie décreusée. :

$$\frac{Td}{Tg} = 75\ \% \qquad \frac{Rd}{Rg} = 81\ \%$$

Si au lieu de faire le rapport des titres on fait le rapport des surfaces :

celui-ci devient : $\frac{Sd}{Sg} = 80\ \%$

qui est très voisin du rapport des charges de rupture.

Ce qui revient à dire qu'à surface égale, la charge de rupture de la soie décreusée est sensiblement la même que celle de la soie grège.

Il n'en est pas moins vrai que la soie écrue pourra - au tissage par exemple - supporter sans rupture une tension supérieure d'environ 20 % à celle qu'elle pourra supporter après décreusage.

2° - Allongement.

Pour une même charge globale, la soie décreusée s'allongera plus que la soie écrue, ce qui est normal, la charge par denier se trouvant du fait de la disparition du grès, augmentée de 25 % environ. En revanche, à égalité de charge par unité de titre, l'allongement de la soie grège est supérieur à celui de la soie décreusée.

3° - Déformation permanente.

Pratiquement, soit au tissage, soit lors de l'ennoblissement des tissus, cette propriété présente une grande importance puisque c'est elle qui indique la limite des efforts que le fil peut supporter sans dommage.

Théoriquement cette limite devrait coïncider avec la zone de HOOK c'est-à-dire, avec la charge au point d'inflexion. Cependant, si on examine les données des cycles d'Hysteresis, groupés dans le tableau IV on s'aperçoit que, pour la soie grège, la valeur de la récupération élastique à la limite de la

zone de HOOK ne dépasse pas 93 % et que pour la soie décreusée, au même point, elle atteint à peine 65 %.

Pratiquement, pour que la soie conserve une possibilité de récupération totale des déformations subies, les efforts de traction qui lui sont appliqués ne doivent pas dépasser :

pour le fil grège 30 % environ de la charge de rupture
pour le fil décreusé 20 % seulement.

L'examen des différentes valeurs de tenacité et d'allongement montrent que :

- la ténacité due au grès est légèrement inférieure à la ténacité de la fibroïne.
- L'élasticité due au grès est nettement supérieure à celle de la fibroïne seule.

B - Tests chimiques.

Les valeurs moyennes qui ressortent des mesures effectuées par le C.R.S.I.T. de Lyon sur la qualité de la soie que nous avons utilisée sont les suivantes :

- Perte à la soude (en % du poids sec) : 2,2
- Fluidité (en poises réciproques) : 5,1
- Test de HARRIS (en millimol/g de soie) : 0,636

-=-=-=-=-=-=-

DEUXIEME PARTIE

LES DIFFERENTES METHODES DE DECREUSAGE POSSIBLES

GENERALITES

Un nombre considérable de procédés ont été proposés pour rendre le décreusage industriel de la soie plus rapide ou plus économique, mais un petit nombre seulement ont survécu.

Actuellement les méthodes employées peuvent se classer en deux catégories.

- Les décreusages bio-chimiques ou enzymatiques, mettant en jeu les diastases protéolytiques.
- Les décreusages chimiques utilisant des solutions aqueuses alcalines, neutres ou acides.

Les décreusages bio-chimiques ont une importance industrielle bien inférieure à celle des décreusages chimiques. De plus, les processus de dispersion du grès qu'ils utilisent sont très proches de ceux mis en cause pour les décreusages chimiques. Il est donc possible de ne pas les faire entrer dans le cadre de cette étude, afin de lui conserver des dimensions raisonnables.

Parmi les méthodes chimiques de décreusage, celle qui est basée sur l'emploi des solutions de savon est de très loin la plus répandue. Il sera donc normal de l'étudier de très près.

Mais, si l'on considère l'ensemble des procédés chimiques possibles, on constate que la gamme s'étend sans interruption depuis les solutions les plus acides jusqu'aux plus alcalines, en passant par la neutralité correspondant à l'eau pure.

Le programme à suivre se trouve ainsi tout tracé.

1° - le décreusage en eau pure

2° - le décreusage en milieu acide

3° - le décreusage en milieu alcalin

4° - le décreusage en bain de savon

5° - Etude de la corrélation entre les méthodes.

Une place importante sera réservée au décreusage en bain de savon en rapport avec sa prépondérance industrielle.

Enfin, l'étude de la corrélation entre les différents groupes de méthodes sera l'objet d'une particulière attention pour montrer les analogies qui existent dans les résultats obtenus ainsi que la continuité de la courbe représentant les variations d'intensité de ces résultats.

-=-=-=-=-=-=-

I - LE DECREUSAGE A L'EAU PURE

Généralités

Il est bien connu que l'eau à 100° attaque le grès de la soie et en disperse une certaine proportion. Cette action est lente et incomplète (pour des durées admissibles) ce qui la rend industriellement inutilisable.

Si, au lieu de limiter le chauffage de l'eau à la température de 100°, on opère sous pression pour atteindre des températures plus élevées, on constate que le décreusage s'accentue rapidement pour devenir complet en 30 minutes, dès que l'on atteint les environs de 120° et en 15 mn seulement à 150°.

Industriellement, cette possibilité n'a été que très peu utilisée, et continuera vraisemblablement à ne l'être que dans des cas très spéciaux.

La nécessité d'employer des appareils travaillant sous pression entraîne en effet, pour une manipulation correcte du tissu, beaucoup trop d'inconvénients.

En revanche, pour une étude théorique du décreusage, l'emploi de l'eau pure présente un intérêt certain, puisqu'en évitant l'introduction de tout réactif, il facilite l'observation et l'analyse des modifications subies par la séricine ou par la fibroïne.

C'est pour cette raison que nous avons placé cette méthode en tête de notre étude. Pour la clarté de l'exposition, nous présenterons les différents chapitres dans l'ordre suivant :

Chapitre I : L'intensité du décreusage en fonction des températures et des durées.

Chapitre II : Le mécanisme physico-chimique du décreusage.

1° - Etude de l'hydrolyse du grès.

2° - Etude de l'évolution des bains au cours du décreusage.

CHAPITRE I

Intensité du décreusage à l'eau en fonction des températures et des durées.

1° - Influence de la température.

La nature de l'eau à utiliser pour ces essais, nous a posé un premier problème, du fait que nous pouvions choisir entre l'eau brute, naturelle que nous avions à notre disposition, et l'eau distillée que nous pouvions nous procurer.

L'eau naturelle disponible est très pure : degré hydrotimétrique égal à 2,5 et pH de 7.30. Nous avons donc décidé tout d'abord de l'utiliser.

Cependant, ce choix pouvant être sujet à critiques, nous avons réalisé une deuxième série d'essais en utilisant la meilleure eau distillée que nous avons pu nous procurer, et dont le pH à 20° est de 6.36.

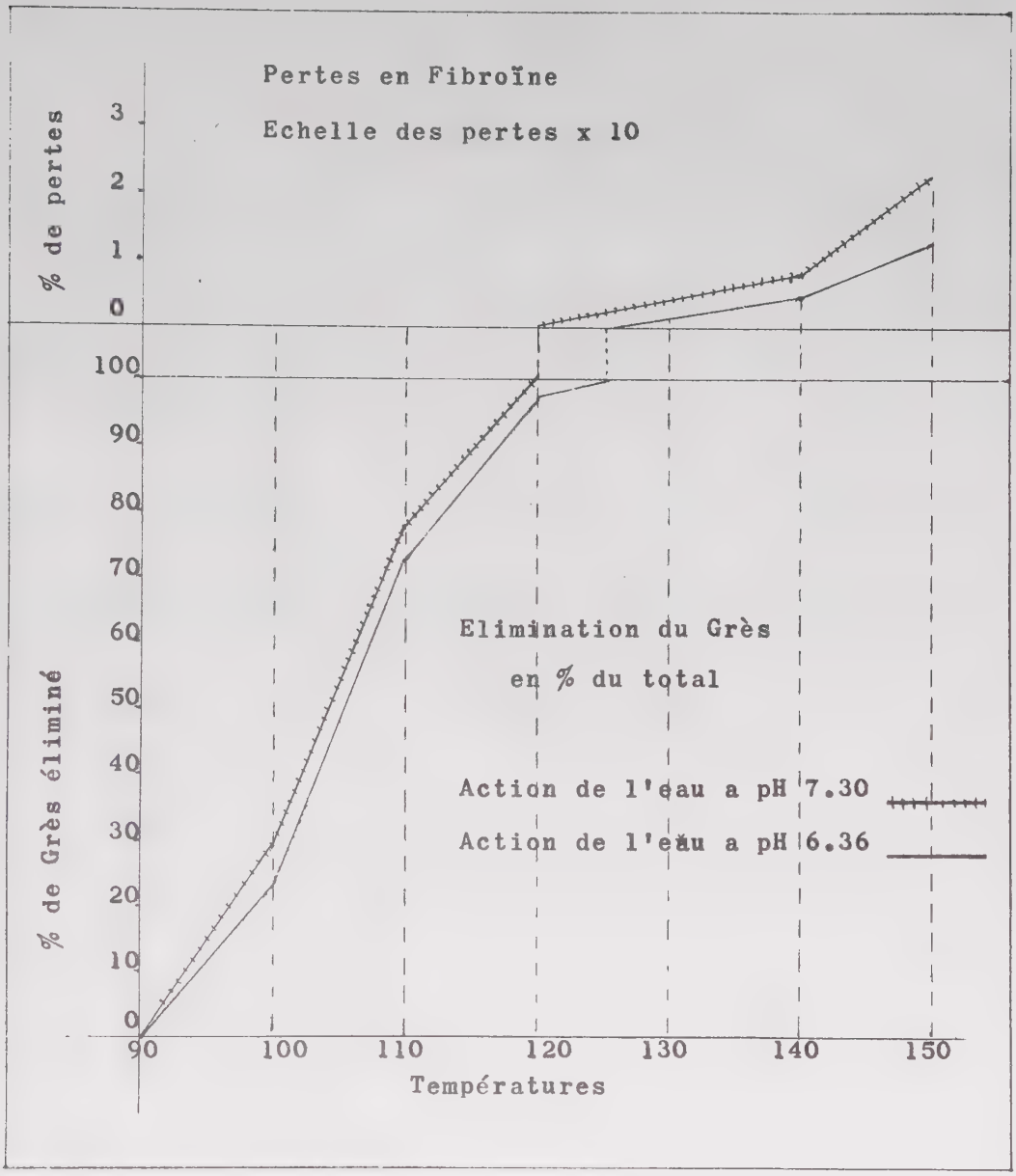
Pour chaque série d'essais nous avons utilisé 6 températures différentes : 100 - 110 - 120 - 130 - 140 - 150°. La durée de contact de la soie avec le bain a été uniformément fixée à 30 Minutes. Les rapports des poids Soie/bain ont été de 4 à 4,5 pour 1000, c'est-à-dire suffisamment faibles pour que la concentration de Séricine dispersée en cours de décreusage soit sans influence sur la rapidité de celui-ci.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I-I et représentés par la graphique N° I-I

Tableau I-I

Température de traitement (°C)	Perte de poids de la Soie %		Grès éliminé %		Perte en Fibroïne %	
	Eau pH7.30	Eau pH6.36	Eau pH 7.30	Eau pH 6.36	Eau pH 7.30	Eau pH 6.36
100	6.60	5.70	27.50	23.30	0	0
110	19.	18.20	77.	74.10	0	0
120	24.50	24.10	100.	98.50	0	0
130	24.60	24.6	100.	100	0.13	0.13
140	25.	24.80	100.	100	0.70	0.40
150	26.20	25.50	100.	100	2.20	1.30
Décreusage Classique	Valeurs de référence					
	24.50		100		0	

GRAPHIQUE N° I - 1



Examen des résultats.

1° - En comparant les courbes du graphique N° I-1 il faut d'abord constater qu'une différence de pH de l'eau a une répercussion immédiate sur l'intensité de l'hydrolyse du grès qui augmente avec la valeur du pH. Certes cette augmentation de l'intensité de l'hydrolyse a une valeur assez faible, mais elle est incontestable. Elle est plus importante dans le domaine de l'attaque de la fibroïne, et l'écart entre l'agressivité de l'eau a pH 6.36 et celle de l'eau à pH 7.30 devient beaucoup plus considérable lorsque la température dépasse 130°.

2° - Pour les deux qualités d'eau utilisées nous voyons que, dès la température de 100°, la proportion de grès dispersé est importante puisqu'elle se tient entre 23 et 27 % de la quantité totale de celui-ci. L'importance pratique de cette constatation est loin d'être négligeable, surtout pour le comportement des cocons dans les bassines de filature. Cette constatation nous a conduit à étudier très attentivement l'influence de la durée de contact dans le cas de la température de 100°, ainsi que nous le verrons plus loin.

3° - L'influence de la température sur l'intensité du décreusage est considérable.

4° - C'est à partir de 130° que semble apparaitre l'attaque de la fibroïne. Cela sera précisé en faisant l'étude des seuils d'agressivité.

-=-=-=-=-=-=-=-

II° - Influence de la Durée pour des températures constantes.

Cette influence pouvant varier suivant les températures choisies, il est nécessaire de l'étudier pour différentes valeurs de celles-ci. Nous avons pour cela adopté 4 températures qui sont :

100 - 110 - 130 et 150°.

Une étude un peu plus étendue est consacrée au décreusage à 100° qui peut parfois intervenir dans les manipulations industrielles de la soie et de ce fait mérite d'être approfondie. Les durées étudiées dans ce cas seront de 15mn - 30mn 1 heure - 2 heures - 4 heures et 8 heures.

Pour les températures de 110 - 130 et 150° qui correspondent à une attaque beaucoup plus rapide du grès les durées choisies ont été fixées à 5 - 10 - 15 - 20 et 30 minutes.

A) Etude de l'influence de la durée entre 15 mn et 8 heures à la température de 100°.

Rapport Soie/Bain : 4 à 4,5 pour 1000
Chauffage du bain à l'autoclave sous pression atmosphérique.
Température réelle : 100°.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau N° I-II et représentés par le graphique N° I-2.

B) Etude de l'influence de la durée entre 5 et 30 mn aux températures de 110 - 130 et 150°.

Même rapport de bain qu'en A.
Chauffage à l'autoclave.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I-III et représentés par le graphique I. 3.

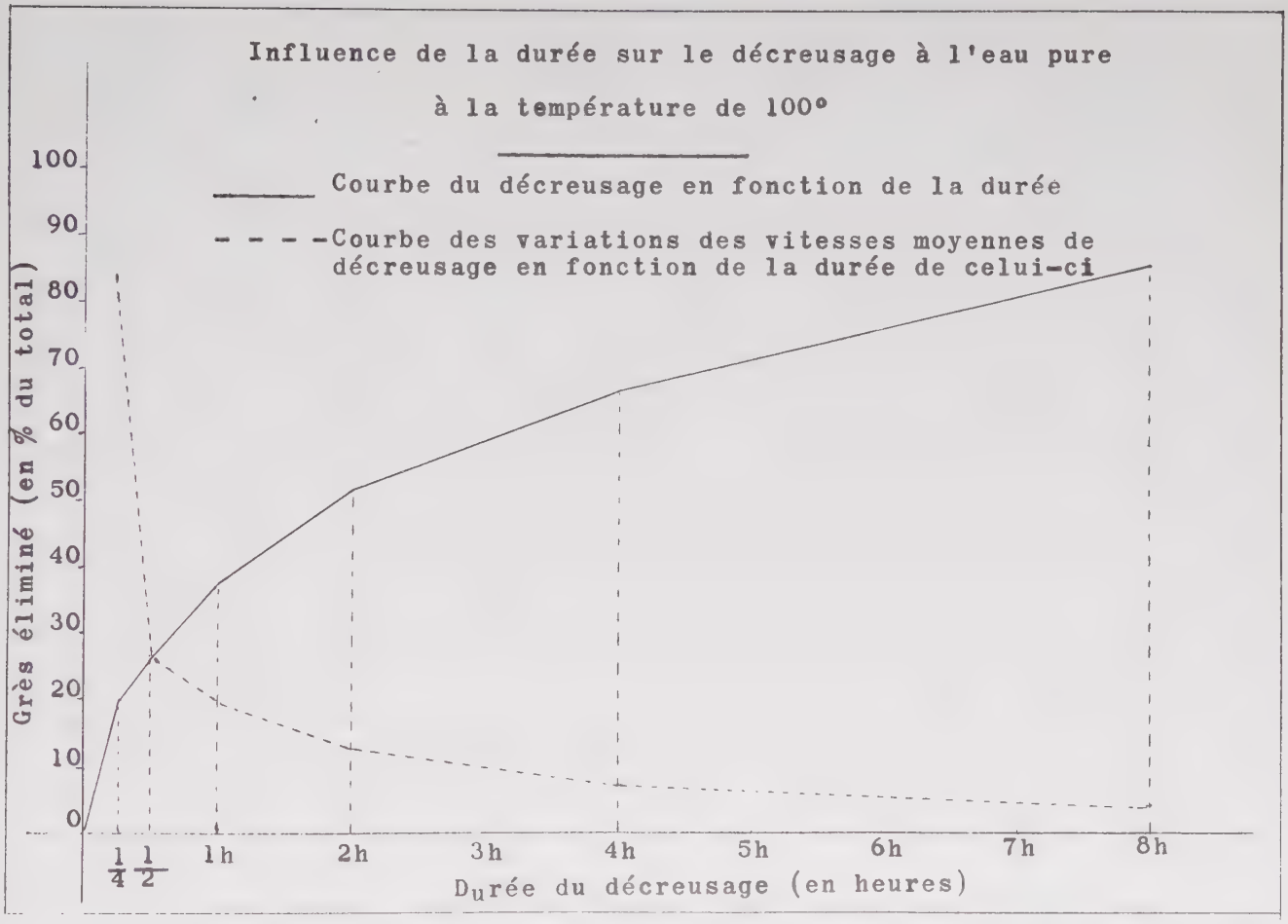
Influence de la durée sur le décreusage
en eau pure à la température de 100°.

TABLEAU N° I-II

Température (°)	Durée en heures	Perte de poids de la soie %	Grès éliminé %	Vitesse moyenne de décreusage en % du grès total
100	$\frac{1}{4}$	5.1	20.8	83
100	$\frac{1}{2}$	6.6	27.5	28
100	1	9.2	38.2	21
100	2	12.6	52.5	14
100	4	16.2	67.5	7.5
100	8	20.7	85.3	4.5

Note : les vitesses moyennes de décreusage pendant chaque intervalle de temps sont exprimées par le pourcentage de grès qui serait enlevé en 1 heure si la vitesse de décreusage observée pendant ce temps était constante pendant 1 heure.

GRAPHIQUE N° I - 2



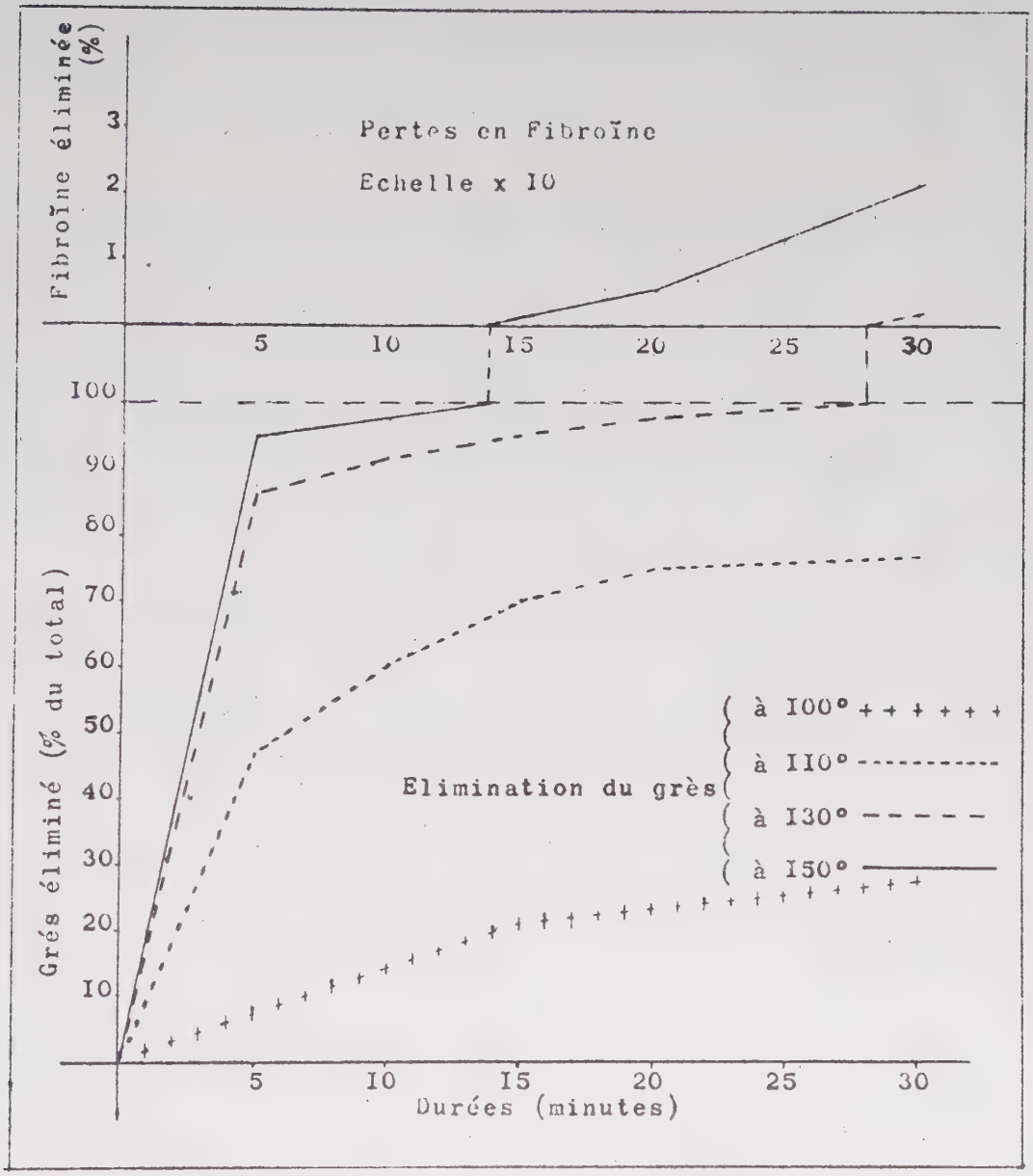
Les vitesses moyennes de décreusage pendant chaque intervalle de temps sont exprimées par le pourcentage de grès qui serait enlevé en I heure si la vitesse de décreusage observée pendant ce temps était constante pendant I heure

TABLEAU I-III

Durées en minutes	Pertes de poids %	Grés éliminé %	Pertes en Fibroïne
	I° - Essais à 110°		
5	11.80	47	0
10	15	61	0
15	17.20	70	0
20	18.50	75	0
30	19	77	0
	II° - Essais à 130°		
5	21.60	88	0
10	22.60	92	0
15	23.40	95	0
20	23.90	97	0
30	24.60	100	0.13
	III° - Essais à 150°		
5	23.60	96	0
10	24.00	98	0
15	24.70	100	0.12
20	25.00	100	0.53
30	26.20	100	2.20
	Décreusage classique		
30	24.50	100	0

Elimination du grès en fonction de la durée
pour des températures de I00-II0-I30-I50°

Graphique I-3



Examen des résultats.

1° - pour une température constante de 100°.

L'allure d'ensemble de la courbe n'est pas différente de celle des courbes établies pour des températures plus élevées. Les vitesses de décreusage sont beaucoup plus lentes, mais elles évoluent de façon semblable à mesure que les durées se prolongent. On ne relève sur cette courbe, ni points d'inflexion particuliers, ni paliers indiquant une différence de sensibilité entre les différentes couches de séricines.

Comme nous l'avons exposé au chapitre I de la première partie, J. M. LEGAY admet que trois séricines 1 - 2 et 3, sont déposées successivement sur la fibroïne au cours de son cheminement dans l'appareil séricigène. L'aspect stratifité que présente le grès sur les micrographies électroniques de Monsieur KASSENBECK renforce ce point de vue. La variation continue de la vitesse de décreusage dans le temps, n'apporte aucun argument pour ou contre lui. L'étude des produits dispersés permettra peut-être d'obtenir sur ce point des renseignements plus précis. Pratiquement, on peut conclure de ces essais, que le séjour de la soie grège dans l'eau bouillante entraîne inévitablement une perte de grès, qui pendant les premières minutes de contact est loin d'être négligeable. En revanche, l'élimination complète du grès en eau pure bouillante demanderait un temps excessif.

En extrapolant les résultats trouvés précédemment, on trouve qu'entre 8 et 12 h, la vitesse moyenne horaire de décreusage doit tomber vers 3 % et qu'en 12 heures, le décreusage obtenu serait d'environ 97 %. En résumé, du point de vue pratique, le séjour de la soie grège dans l'eau bouillante doit être contrôlé - principalement à la filature - pour éviter des pertes de grès nuisibles, mais ne présente pas d'intérêt véritable pour le décreusage industriel.

2° - pour des températures constantes de 110 - 130 - 150°.

L'allure d'ensemble des trois courbes est comparable à celle de la courbe établie pour la température de 100°. La vitesse du décreusage, très rapide, pendant les première minutes ralentit rapidement à mesure que la durée augmente, pour devenir très faible en fin d'opération. L'influence de la température sur les vitesses de décreusage, d'abord très importante, diminue assez rapidement pour devenir très faible entre 130 et 140°. En revanche, l'élévation de la température a une influence considérable sur l'agressivité vis-à-vis de la fibroïne. A 150°, l'attaque commence après 14 mn environ de contact et après 30 mn, elle atteint 2, 2 % du poids de celle-ci. A 130°, il faut attendre 28 mn pour déceler un début d'attaque.

Une étude spéciale sera faite au chapitre III pour préciser les seuils d'agressivité en fonction de durées plus longues.

CHAPITRE II

Mécanisme de la dispersion du grès.

A - ETUDE DE L'HYDROLYSE DU GRES.

Une très simple observation permet de voir de façon très superficielle comment se manifeste cette dispersion.

Si, en effet, quelques 10 grammes de soie grège sont soumis pendant, par exemple, 1 heure à l'action de 500 cm^3 d'eau surchauffée à la température de 120°, on constate que le grès a disparu. Le liquide est devenu trouble. Abandonné au repos et au refroidissement, il reste trouble, tout en présentant une certaine sédimentation des matières en suspension. Après refroidissement complet, il est totalement pris en gelée.

Il apparait donc déjà qu'il ne s'agit pas d'une simple dissolution du grès, mais plutôt d'une transformation complexe, conduisant à la fois à une solubilisation partielle et à une dispersion.

Il est très vraisemblable, qu'entre ces deux extrêmes - solution véritable et dispersion - il s'est formé une série d'états intermédiaires.

Il est non moins probable que les équilibres qui régissent l'apparition de ces différents états, qualitativement et quantitativement, dépendent de la température du bain, et de la durée de contact. C'est donc en fonction de ces deux paramètres que devra être faite cette étude qui apparait comme étant celle de l'hydrolyse du grès sous l'action de l'eau surchauffée.

La marche générale des phénomènes qui accompagnent cette hydrolyse est bien connue, mais il est nécessaire de déterminer les modalités suivant lesquelles ils se manifestent, dans les limites du décreusage, par des ruptures de chaînes conduisant successivement à des protéines simplifiées, des peptides et des aminoacides.

La séparation, l'identification et l'évaluation quantitative de ces différents corps nécessitent la mise en œuvre de méthodes devenues classiques, mais dont le maniement délicat exige une expérience et une compétence très particulières.

Monsieur MILLET, Directeur des Laboratoires de la Chambre de Commerce de Mazamet, qui depuis plusieurs années a accompli des travaux importants concernant les protéines fibreuses, a accepté de se charger de ces travaux analytiques. Ce sont les résultats de ses recherches que nous présentons dans ce chapitre ainsi que dans ceux qui concernent l'étude de l'hydrolyse de la séricine dans les milieux plus complexes :

Acides - Alcalins - Bains de savon.

Examen effectués.

Nous avons préparé des bains de décreusage en eau surchauffée à des températures de :

100 - 110 - 120 - 130 - 140 - 150°.

Nous avons limité la durée de contact à 30 mn, afin de pouvoir suivre entre 100 et 150° l'allure de l'hydrolyse sans courir le risque d'arriver avant la température de 150° à la disparition complète des formes protéiques. Le rapport Soie/Bain a été choisi de 1,5/100 afin que l'augmentation de la concentration en grès au cours du décreusage n'agisse pas sur le résultat global de l'opération.

Les six bains ainsi préparés ont été envoyés à Mazamet.

Les examens auxquels il a été procédé sont les suivants :

- Détermination des matières totales, par dessiccation et par dosage d'azote.
- Détermination des protéines par précipitation à l'acide trichloracétique et dosage d'Azote.
- Détermination des matières solubles dans l'acide trichloracétique.
- Analyses chromatographiques des matières totales, des matières précipitables, à l'acide trichloracétique, et des matières solubles dans ce même acide.

Les résultats des analyses chromatographiques seront étudiés à la fin de ce chapitre. Tous les autres sont rassemblés dans le tableau I-IV ci-dessous.

Tableau I-IV

Températures de traitement	Mat. totales dispersées % de la soie	Mat. totales dispersées % du grès	Mat. solubles acide Tr. C. A. %des mat. totales	Mat. Protéiques insolubles % des mat. totales
100°	10.8	44	73.6	26.4
110°	18.9	77	47.9	52.1
120°	24.5	100	17.2	82.8
130°	24.6	100.5	56.4	43.6
140°	25.0	102	72.5	27.5
150°	26.2	105	93.4	6.6

Remarque : A partir de 130°, le total des matières dispersées dépasse la valeur du grès contenu dans la soie.
L'excédent représente l'attaque de la fibroïne.

Dans le cas présent, la soie traitée comprend 24, 5 de Séricine et 75, 5 de Fibroïne.

La proportion de Fibroïne attaquée ressort à : 130° : 0, 13 %
140° : 0, 70 %
150° : 2, 20 %

Interprétation des résultats.

L'action de l'acide trichloracétique permet de montrer que la dispersion du grès s'est accomplie - partiellement ou totalement - en donnant naissance à deux séries de substances différentes. Les unes qui ont été précipitées par ce réactif et ont donc conservé une nature protéïque. Les autres qui ne sont plus précipitables et sont donc le produit d'une dégradation hydrolytique plus avancée se traduisant par l'apparition de peptides courts et surtout d'amino-acides.

Par l'examen du tableau III on voit que le total des matières dispersées augmente en fonction de la température des bains de décreusage. Cette dispersion s'accompagne d'une dégradation hydrolytique, dont l'allure en fonction de la température est au début assez surprenante.

A 100° il y a 73 % de la matière dispersée dont l'hydrolyse est complète.
A 110° il n'y en a plus que 48 %
A 120° 18 % seulement.

Une évolution en sens contraire aurait été normale. Il semble, que pour cet intervalle, la hausse de température favorise la dispersion du grès, mais non l'hydrolyse des produits dispersés.

En revanche, au-delà de 120°, la dégradation hydrolytique s'accélère normalement pour atteindre 56, 4 % à 130°, 72, 5 à 140° et 93, 4 à 150°.

Comment expliquer cette marche anormale de l'hydrolyse, marche qui a été confirmée par deux séries successives d'essais ? Nous avons vu, par les micrographies électroniques, que le grès qui enrobe la fibroïne se présente en couches stratifiées les unes autour des autres. Il est tentant d'admettre que ces différentes couches n'ont pas la même résistance à l'hydrolyse par l'eau surchauffée, les couches externes étant plus sensibles que les couches internes.

A 100° les couches externes seules sont dispersées ; leur hydrolyse étant facile, elle se trouve poussée très loin.

A 110° et 120° la dispersion intéresse des couches plus profondes et leur hydrolyse étant plus difficile les produits dispersés restent sous une forme moins dégradée.

A partir de 130° ce sont les couches les plus profondes qui sont attaquées à leur tour. Leur hydrolyse est toujours difficile, mais la température atteinte est suffisante pour qu'elle soit cependant accélérée, et qu'à 150° elle soit devenue à peu près totale. L'existence de plusieurs séricines se trouverait ainsi confirmée.

-=-=-=-=-=-=-

Analyses Chromatographiques.

Ces analyses étaient destinées à séparer et identifier les produits de solubilisation ou de dispersion du grès au cours de l'action de l'eau surchauffée.

Elles ont porté sur trois groupes distincts de substances :

1° - les matières totales contenues dans les bains de décreusage.
2° - la partie de ces matières insoluble dans l'acide trichloracétique.
3° - la partie de ces matières soluble dans l'alcool à 60 %.

Les chromatogrammes bidimensionnels ont été exécutés sur papier Whatman N° 1, suivant la technique de WORWOOD - LINGWOOD, c'est-à-dire, à l'aide des deux mélanges éluants suivants :

1 - n - Butanol/acide acétique/eau 80/20/100
2 - Phénol saturé d'eau (NH^3 3% dans le récipient de chromatographie et CNK)

Les résultats sont illustrés par les photographies de chromatogrammes qui sont réunies en annexe. (pages 96 à 105).

Leurs références sont les suivantes :

A - Chromatogrammes de référence montrant les emplacements des spots des amino-acides constitutifs de la soie.

B - Chromatogrammes d'Hydrolysat des matières totales.
N° 20 - Décreusage à 100°
21 - " 110°
22 - " 120°
23 - " 130°
24 - " 140°

C - Chromatogrammes d'Hydrolysat de produits précipitables à l'acide trichloracétique 10 %.
N° 15 - Décreusage à 100°
16 - " 110°
17 - " 120°
18 - " 130°
19 - " 140°

D - Chromatogrammes d'Hydrolysat de matières solubles dans l'alcool à 60 %
N° 13 - Décreusage à 100°
14 - " 140°

Les résultats de ces trois groupes d'analyses (B. C. D.) peuvent se résumer de la façon suivante.

B - Sur matières totales : N° 20 à 24.

Tous les hydrolysats -provenant des décreusages de 100 à 140° - contiennent les mêmes acides aminés qui correspondent bien aux éléments constitutifs de la Séricine et qui sont les suivants :
Acide glutamique - acide aspartique - sérine - glycine - alanine - thréonine - thyrosine - valine - leucines - hystidine - lysine - arginine.

Il faut noter l'absence de Proline, ce qui est conforme à la composition du grès d'après KIRUMA et FUKUDA (tableau I - Première Partie - Chapitre IV)

L'importance des taches est en rapport avec la proportion des amino-acides correspondants dans la constitution du grès.

Il n'y a pas de différences sensibles entre ces différents chromatogrammes, ce qui montre que si les quantités de grès dispersées à 100° sont moindres que celles dispersées à 140°, elles sont cependant de constitution chimique identique. Ceci tiendrait à confirmer que, s'il y a plusieurs qualités de Séricine, leurs constitutions chimiques seraient très voisines les unes des autres.

C - Sur les produits précipitables à l'acide Trichloracétique : N° 15 à 19.

Les matières précipitées par l'acide trichloracétique étaient restées à l'état de protéines plus ou moins simplifiées. L'examen des chromatographies correspondantes montre que leur composition chimique n'est pas différente de celle des corps complètement hydrolysés.

D - Sur les produits non précipitables à l'alcool et provenant du décreusage à l'eau à 100° et à 140° : N° 13 et N° 14.

Les produits de dispersion du grès qui ne sont pas précipitables par l'alcool à 60 %, à pH 4, 1, se composent uniquement d'acides aminés et de corps non azotés. C'est-à-dire, qu'ils ne comprennent que les termes ultimes de la dégradation hydrolytique de la Séricine.

Les examens de ces chromatogrammes, et surtout leur comparaison, sont donc particulièrement intéressants puisqu'ils permettent de suivre, en dehors de toute influence surajoutée, l'apparition, en fonction de la température, des acides aminés eux-mêmes et de les identifier.

Pour le décreusage à 100°, l'image chromatographique est presque vide. Seules apparaissent les taches correspondant à l'acide glutamique, à la Sérine, à la Glycine et l'alanine, tous en petites quantités. Les autres taches sont à peine visibles et correspondent à des traces des autres amino-acides.

Pour le décreusage à 140° on retrouve l'ensemble des amino-acides constitutifs du grès. Toutefois, les groupes Tyrosine - Valine - Leucines et Hystidine - Lysine - Arginine sont à peine apparents.

Il semble donc, qu'au cours de l'hydrolyse les portions de chaines protéiniques contenant, soit des amino-acides à noyaux latéraux importants, soit des acides-diamines, soient plus résistantes à l'hydrolyse, ce qui fait qu'au voisinage de 100°, seuls sont libérés les amino-acides les plus simples.

-=-=-=-=-=-=-=-

Conclusions -

Les examens et les analyses auxquels a procédé le Docteur MILLET apportent une réponse précise à la question que nous nous étions posée concernant la nature des réactions qui permettent le décreusage de la soie sous l'action de l'eau à différents degrés de surchauffe. Il s'agit d'un processus de dégradation hydrolytique s'accentuant avec la température et entraînant à la fois une solubilisation et une dispersion partielles des constituants de la Séricine. L'élimination du grès est d'autant plus importante que la température est plus élevée.

Si l'on néglige le cas des premières couches de grès plus sensibles à l'hydrolyse entre 100 et 120° on voit que, plus la température s'élève, plus l'hydrolyse devient complète, libérant en quasi totalité les amino-acides constitutifs de la Séricine.

L'examen des chromatogrammes montre que, dès la température de 100°, les longues chaines polypeptidiques sont scindées en éléments plus simples mais qui conservent un caractère de protéines. Les amino-acides indiquant une hydrolyse complète n'apparaissent que faiblement.

A la température de 150° et en 30 mn l'hydrolyse est presque terminée.

93 % du grès sont dégradés en amino-acides.
7 % seulement subsistent sous forme de polypeptides plus ou moins simplifiés.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

B - ETUDE DE L'EVOLUTION DES BAINS PENDANT LE DECREUSAGE A L'EAU SURCHAUFFEE

Cette évolution se manifeste à la fois par une modification du pH et par l'apparition de fines particules de grès en suspension dans le bain. L'une comme l'autre sont intéressantes à étudier puisqu'elles sont étroitement liées à l'hydrolyse du grès.

1° - Modifications du pH du bain.

La mesure du pH des bains, avant et après décreusage s'est heurtée à une difficulté due à la modification de celui-ci sous l'influence du chauffage seul. L'eau utilisée pour ces essais était de l'eau naturelle très pure dont le titre hydrotimétrique était de 2 seulement et le pH de 7.30. Suivant la température de chauffage le pH passait de 7,30 à 7,54 pour 100° et de 7,30 à 7,82 pour 150°. En outre, il est apparu que ces variations n'étaient pas constantes. Nous avons donc été obligés de soumettre simultanément à l'action du chauffage le bain de décreusage et un bain témoin ne contenant que de l'eau pure. Les mesures de pH étaient faites après 12 heures de repos. Les modifications dûes à l'hydrolyse du grès étaient établies par la différence trouvée entre les pH après chauffage.

Ces modifications sont résumées dans le tableau I-V.

Tableau I-V
Variations du pH des bains de décreusage en fonction de la température.

Température du bain de décreusage	pH de l'eau après chauffage	pH du bain de décreusage	Diminution du pH du bain de décreusage
Avant chauffage	7.30	7.30	0
100°	7.54	7.22	0.32
110°	7.58	7.12	0.46
120°	7.58	7.08	0.50
130°	7.64	7.00	0.64
140°	7.64	7.00	0.64
150°	7.63	6.95	0.68

Comme nous l'avons fait pour l'étude de la cinétique du décreusage, il était nécessaire de reproduire, en utilisant de l'eau distillée, les essais effectués avec de l'eau brute.

N'ayant pas la possibilité de préparer nous-mêmes de l'eau distillée à pH 7, nous avons comme précédemment utilisé l'eau distillée fournie par un laboratoire spécialisé. Cette dernière avait un pH de 6,36 à la température de 20°. Faute de mieux c'est elle que nous avons employée. Nous avons d'abord vérifié les variations de ce pH sous l'influence du chauffage, dans les appareils étanches en acier inoxydable utilisés pour toute la série de ces essais.

Ces variations pour les différentes températures ont été les suivantes :

pH initial : 6,36	pH après $\frac{1}{2}$ h chauffage à 100°	:	6,95
	110°	:	6,92
(mesures faites à 20° après 24 h de repos)	120°	:	6,95
	130°	:	6,95
	140°	:	6,60
	150°	:	6,65

Ces variations sont incohérentes. On peut simplement en déduire que sous l'influence du chauffage le pH de l'eau a tendance à se rapprocher de 7, et qu'à 150° la variation est plus faible qu'à 100°.

Nous avons ensuite opéré comme nous l'avions fait avec l'eau brute, c'est-à-dire que nous avons simultanément soumis à l'action du chauffage le bain de décreusage et l'eau distillée seule. Les mesures de pH ont été faites après 24 h de repos. Les modifications du pH sous l'influence de l'hydrolyse du grès sont établies par différence entre les variations constatées pour l'eau pure et celles mesurées pour le bain de décreusage. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I-V Bis.

Variations du pH de l'eau distillée et du pH des bains de décreusage sous l'influence de la température.

Tableau I-V Bis

pH initial de l'eau	Température maintenue 30 mn (°C)	pH final de l'eau	pH final du bain de décreusage	Modification du pH du bain de décreusage sous l'influence de l'hydrolyse du grès.
6.36	100	6.95	6.85	- 0.10
"	110	6.92	6.96	+ 0.04
"	120	6.95	7.08	+ 0.13
"	130	6.95	6.91	- 0.04
"	140	6.60	6.92	+ 0.32
"	150	6.65	6.87	+ 0.22

Interprétation des résultats.

Il est difficile de tirer une conclusion de la comparaison des résultats fournis par les tableaux I-V et I-V Bis.

Alors que le tableau I-V (eau a pH 7.30) montre une tendance à la diminution progressive de la valeur du pH, ce qui tend à la ramener vers pH 7, le tableau V Bis montre une tendance irrégulière, dirigée en sens inverse, mais qui tend également à ramener sa valeur vers pH 7. Cette constatation permet de supposer que la majorité des amino-acides mis en solution, est composée de monoacides-monoamines, neutres par constitution.

2° - Dissolution et mise en suspension du grès

Rapport entre les deux états.

Les particules du grès en suspension dans les bains de décreusage ont tendance à adhérer aux fils ou au tissu, et de ce fait, augmentent la durée des traitements qui sont nécessaires pour les éliminer. Il est donc intéressant, particulièrement du point de vue industriel, de voir comment évolue leur abondance en fonction des conditions de durée, de température, ou de pH des bains de décreusage.

En première estimation, on peut admettre que ces particules solides sont constituées par les éléments les moins hydrolysés du grès, qu'elles ont conservé la propriété des protéines d'être insolubles dans l'acide trichloracétique, et qu'il y a, par conséquent, corrélation entre l'importance de cette phase dispersée et la quantité de matières précipitables par l'acide trichloracétique.

Cependant, ces dernières ne sont par toutes insolubles, et une méthode spéciale est donc nécessaire pour déterminer pondéralement l'importance de la phase dispersée. Nous avons essayé de la mesurer directement par sédimentation à l'aide d'une centrifugeuse rapide. Le Professeur GAUTHERON, du Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences de Lyon, a bien voulu effectuer pour nous ces mesures par centrifugation sous une accélération de 20.000 g.

Les essais effectués ont porté sur des bains de décreusage en eau pure, aux températures de 100 - 130 - 150° semblables à ceux qui ont fait l'objet des recherches du Docteur MILLET. Il est donc possible de comparer les résultats obtenus par séparation à l'aide de l'acide trichloracétique avec ceux fournis par la sédimentation accélérée.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant, les chiffres qui expriment pour les trois températures de décreusage les rapports existant :

1° - entre la quantité de matières restées à l'état protéique et la quantité de grès dispersé.

2° - entre la quantité de matières insolubles sédimentées et la quantité de grès dispersé.

3° - entre les quantités de matières restées à l'état protéique, et la quantité de matières insolubles sédimentées.

Tableau I-VI

	Décreusage 30mn en eau pure		
	100°	130°	150°
$\frac{\text{Matières protéiques}}{\text{grès dispersé}} \times 100$	26.4	43.6	6.6
$\frac{\text{Insoluble sédimenté}}{\text{grès dispersé}} \times 100$	14.8	36.6	2.56
$\frac{\text{Insoluble sédimenté}}{\text{matières protéiques}} \times 100$	56	85	38.8

Interprétation des résultats.

Il faut d'abord remarquer l'analogie qui existe entre les variations des rapports des deux premières séries. Cette analogie confirme que les matières insolubles sont inclues dans les matières restées sous forme protéique, mais n'en constituent qu'une partie.

Il faut ensuite noter qu'à 130°, la proportion de grès resté sous la forme protéique ou sous la forme insoluble, est plus considérable qu'à 100°, alors que le contraire eut été logique.

A 150° en revanche, l'évolution s'est faite dans le sens attendu, c'est-à-dire conformément à une progression de l'hydrolyse, et il ne subsiste qu'une très faible proportion soit de matière insoluble, soit de matière ayant conservé un caractère protéique.

L'explication la plus séduisante de cette anomalie est évidemment, celle que nous avons proposée pour justifier les variations des proportions de matières peu hydrolysées en fonction de la température. Cette nouvelle constatation vient ainsi renforcer la valeur de l'hypothèse suivant laquelle les couches successives de séricine auraient vis-à-vis de l'hydrolyse par l'eau surchauffée des sensibilités différentes, les couches externes étant les plus sensibles.

Du point de vue pratique, il faut retenir que l'élévation de température de l'eau diminue la quantité de résidus solides provenant du grès dispersé, et que, par suite, elle facilite le décreusage en abrégeant les rinçages consécutifs. Malheureusement, les risques d'agressivité augmentent rapidement avec la température, ce qui limite grandement les possibilités de cette méthode.

-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE III

Etude des dégradations subies par la fibroïne au cours du décreusage en eau surchauffée.

1° - Les tests physiques :

A - aspect extérieur de la fibre
B - pertes de poids et baisses de titre
C - modifications des propriétés dynamométriques.

A - Aspect de la fibre.

L'examen optique à l'œil nu ou sous microscope, a porté sur les échantillons de soie grège traités en eau surchauffée entre 100 et 150°, soit pendant 30 mn, soit pour certains pendant 2 Heures.

A 100°, pendant 30 mn comme pendant 2 heures, la soie n'a visiblement perdu qu'une faible partie de son grès. Elle a peu changé d'aspect et sa souplesse n'a que peu augmenté.

A 110 et 120°, la soie a gagné en brillant et en souplesse, surtout après 2 heures de traitement.
A110°, des particules de grès restent visibles même après 2 heures de traitement.
A 120°, ces particules ont disparu en quasi totalité après 2 heures de contact.

A 130°, après 30 minutes, la soie a acquis l'aspect et la souplesse de la soie décreusée normalement.
Sous microscope l'aspect est le même.
Après 2 heures à l'œil nu pas de différences avec la soie décreusée normalement, mais sous microscope, quelques fibrilles sont visibles.

A 140-150°, pour 30 mn comme pour 2 heures, l'aspect extérieur est en tous points comparable à celui de la soie traitée normalement.
Sous microscope, pour des grossissements de 400 à 1000 on voit, dès 30 mn à 140°, apparaitre des fibrilles détachées dont le nombre augmente très sensiblement pour 2 heures de traitement.
A 150°, le nombre de ces fibrilles a fortement augmenté.

B - Pertes de poids et baisses de titre.

La teneur moyenne en grès de la qualité de soie étudiée a été déterminée par décreusage classique, et trouvée égale à 24, 5 %. Bien qu'il ne s'agisse là que d'une donnée variable, non seulement au cours d'une même bave de cocon, mais encore d'une bave à l'autre, et par suite d'un fil à l'autre, la valeur moyenne reconnue peut être prise comme base pour déterminer l'intensité du décreusage effectué.

D'autre part, le titre de la soie étant l'expression d'un poids pour une longueur déterminée, la perte de poids subie par la soie permettra de connaître le titre de la soie décreusée et par suite, de calculer la valeur des propriétés dynamométriques par unité de titre.

Les variations de poids obtenues par décreusage à l'eau surchauffée et les variations de titre qui en sont la conséquence sont réunies dans le tableau I-VII ci-dessous.

Tableau I-VII

Température de traitement (°)	Durée de traitement 15 mn		Durée de traitement 30 mn	
	Perte de Poids %	Titre après traitement (deniers)	Perte de Poids %	Titre après traitement (deniers)
100	5.1	40	6.6	39.2
110	16.8	35	19	34
120	22.4	32.6	24.5	31.7
130	22.9	32.4	24.6	31.6
140	24.	31.9	25	31.5
150	24.7	31.6	26.2	31.4

Valeurs de référence

Soie grège : Titre : 42 deniers. Teneur en grès : 24, 5 %

Soie décreusée : Titre : 31, 7 deniers.

C - Modification des propriétés dynamométriques.

Ce sont les propriétés dynamométriques de la fibroïne qui ont pratiquement l'influence la plus importante et la plus directe sur l'utilisation des fils de soie. Il est donc particulièrement intéressant de suivre l'évolution de ces propriétés sous l'action d'un traitement de décreusage.

Les mesures concernant ces propriétés ont été effectuées sur des échantillons de fil de soie ayant été traités, pendant une durée constante de 30 mn, à des températures de : 100 - 110 - 120 - 130 - 140 - 150° .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-après N° I-VIII - I-IX et I-X. Ils sont représentés en outre par les graphiques N° I-4, N° I-4 Bis et N° I-5.

Tableau I-VIII

Traitement subi par la soie	Charge de rupture (g)	Allongement de rupture (%)	Coordonnées du point d'inflexion	
			Force (g)	Allongement (%)
30 mn à 100°	151	18.1	55	1.80
30 mn à 110°	149	16.8	60	2.05
30 mn à 120°	151	15.6	60	2.20
30 mn à 130°	151	15.6	60	2.15
30 mn à 140°	134	13.4	55	1.95
30 mn à 150°	120	11.8	48	1.15
	Valeurs de références			
Soie grège	174	20.6	57	1.22
Soie décreusée	144	16.7	43	1.57

Tableau I-IX

Traitement Durée uniforme 30 mn	Ténacité de rupture g/d	Ténacité Spécif. utile g/d	Coef. de charge utile	Coef. Allongement utile	Coef. Allongement Elastique.	Coef. Al. El. spécifique %	Module YOUNG au Y.P. g/d
100°	3.83	1.40	0.385	0.112	0.0327	1.28	78
110°	4.38	1.76	0.402	0.138	0.0342	1.16	88
120°	4.75	1.88	0.398	0.142	0.0367	1.16	86
130°	4.77	1.90	0.398	0.138	0.0358	1.13	88
140°	4.25	1.74	0.410	0.145	0.0355	1.11	91
150°	3.82	1.53	0.400	0.097	0.0240	0.75	133
			Valeur de référence				
Soie grège	4.15	1.36	0.328	0.059	0.0214	0.90	111
S. décreusée	4.50	1.36	0.302	0.094	0.0364	1.15	87

Tableau des allongements obtenus sous une charge uniforme de 2 g par denier, des allongements résiduels après retour de la charge à zéro, et des récupérations élastiques en % de l'allongement initial.

Tableau I-X

Traitement (°C)	Allongement %	Allongement résiduel %	Reprise élastique %
100	3.5	1.10	68
110	4.3	1.70	60
120	4.3	1.70	60
130	4.	1.40	65
140	4.2	1.60	62
150	4.5	1.80	60
	Valeurs de référence		
Soie grège	3.4	0.42	88
Soie décreusée	4.25	1.78	60

G R A P H I Q U E N° I - 4

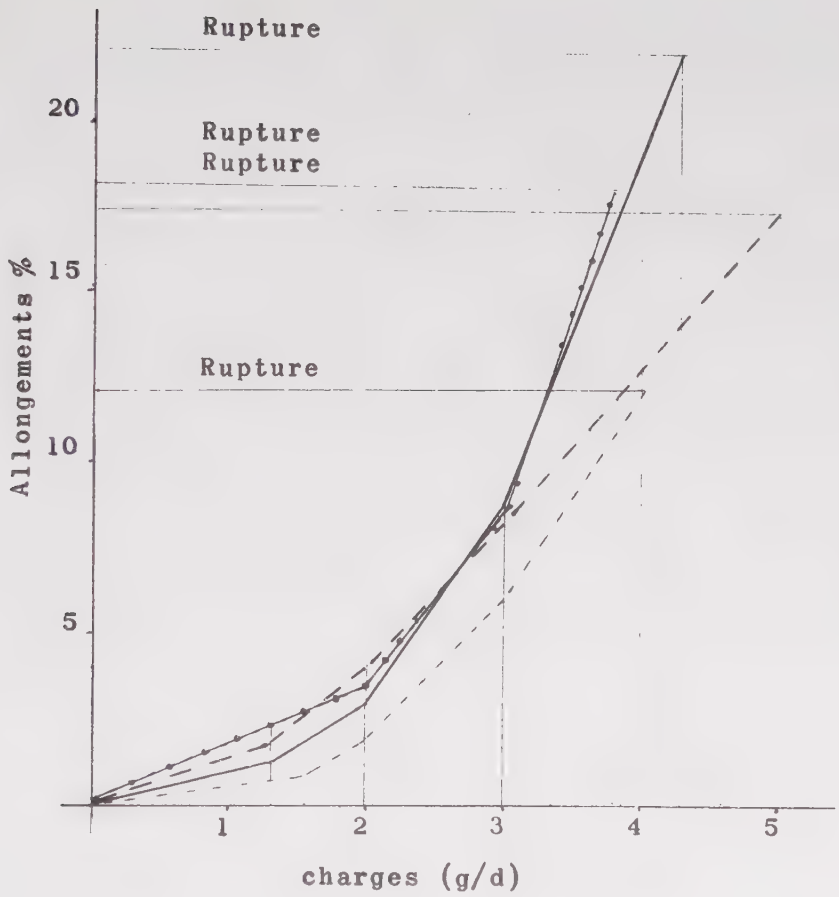
Courbes Charges - Allongements

1°) - pour la soie grège ———————

2°) - pour la soie décreusée normalement — — — — —

3°) - Pour la soie traitée 1/2 heure à l'eau à 100° : -•-•-•-•-

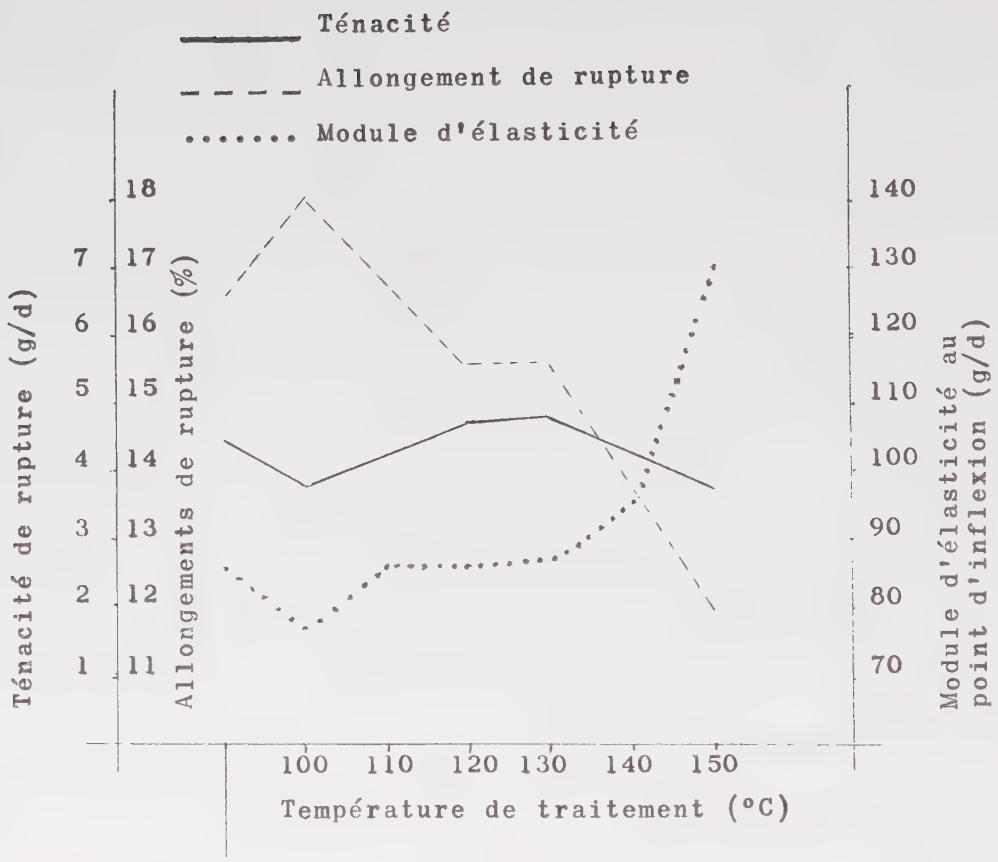
4°) - Pour la soie traitée 1/2 heure à l'eau à 150° : - - - - - - -



Observations : (1) Les charges sont ramenées à leur valeur par unité de titre et sont exprimées en grammes par denier.

VARIATIONS DES TESTS DYNAMOMETRIQUES

Graphique N° I - 4 Bis



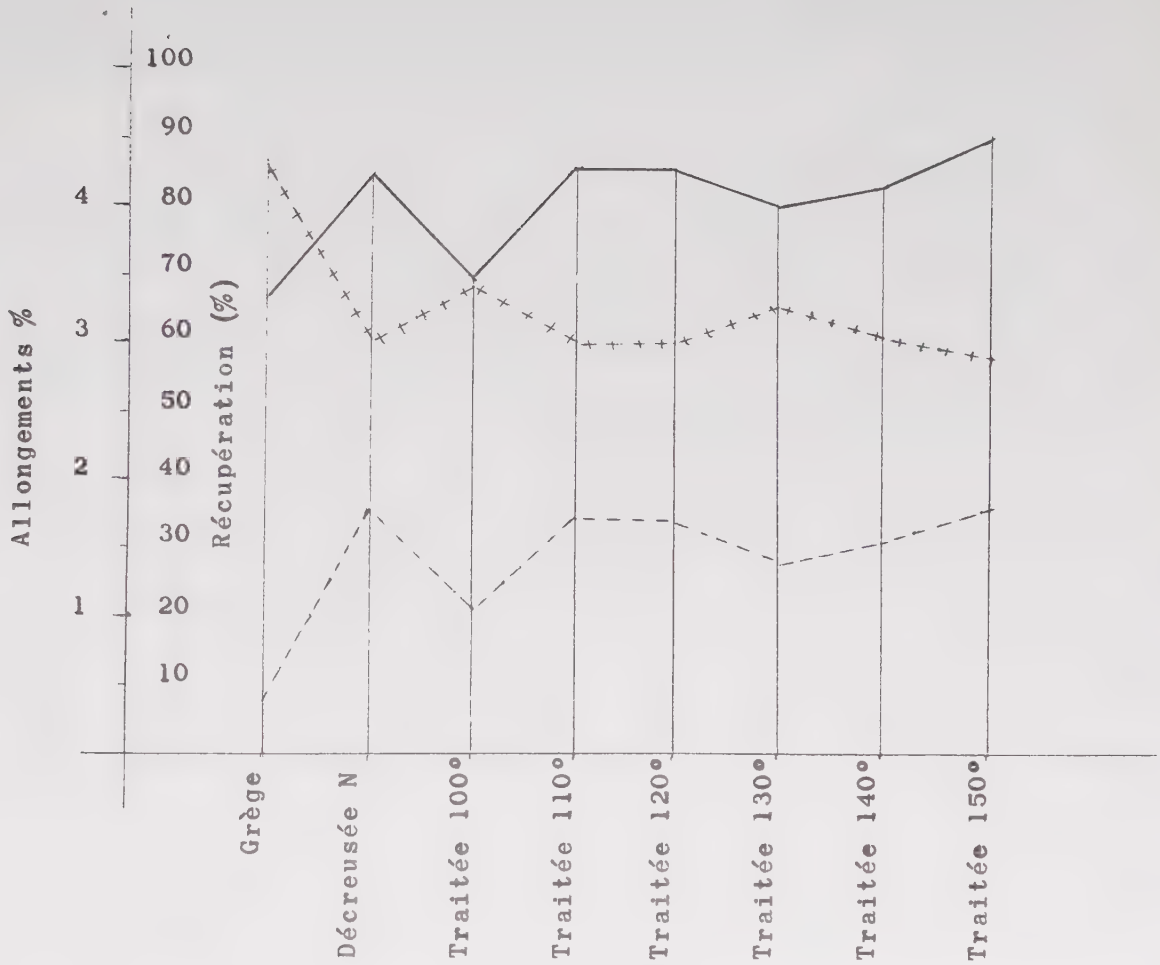
G R A P H I Q U E N° I - 5

Résultats de l'action d'une charge constante de 2 g. par denier et du retour de celle-ci à zéro, sur :

I°) - l'allongement : ———

2°) - l'allongement résiduel : - - - - -

3°) - La récupération élastique : +++++++++
en fonction du traitement subi par la soie



Observations : Une charge de 2 g par denier correspond, suivant le degré de décreusage, aux charges globales suivantes :

Soie grège : 82 g . Soie décreusée : 63,4 g .
Soie traitée à 100° : 78 g 4. à 110° : 68g . à 120° : 63,4g .
à 130° : 63,2g . à 140° : 63g . à 150° : 62,8g.

Observation concernant les différents tests physiques.

Les évolutions, sous l'influence des traitements de décreusage en eau surchauffée, de l'aspect de la fibre, des pertes de poids, des baisses de titre, et des propriétés dynamométriques, fournissent des indications sur la dégradation de la fibroïne qui, dans l'ensemble, sont très concordantes.

Il faut pourtant faire une réserve pour le cas du traitement de la soie grège par l'eau à 100°. A cette température, le grès n'est éliminé qu'en faible partie, cependant sa structure est modifiée. La ténacité de la fibre parait diminuée de façon anormale. En fait, cette anomalie semble dûe à ce que le titre apparent de la soie reste élevé par suite de la présence du grès, alors que celui-ci ayant perdu de sa cohésion n'intervient que beaucoup moins dans la valeur de la ténacité de la fibre, et les mesures la concernant se trouvent complètement faussées.

Examen des résultats.

Sous réserve des observations ci-dessus, les variations des tests physiques, en fonction des températures de traitement, fournissent des indications très valables pour l'appréciation des dégradations de la fibroïne. En effet, si jusqu'à 130° ces variations son peu cohérentes, il apparait clairement qu'à partir de cette température, leur concordance devient très nette et montre de façon incontestable la dégradation progressive de la fibroïne.

L'apparition des fibrilles à l'examen microscopique, de même que l'augmentation des pertes de poids renforcent elles aussi la valeur de ces indications.

-=-=-=-=-=-=-

2° - Les tests chimiques :

Les variations des propriétés chimiques choisies comme tests.

Il faut d'abord noter que les tests chimiques choisis :

A - Fluidité. B - Perte à la soude. C - Test de HARRIS

ne peuvent se mesurer que sur la fibroïne complètement débarrassée du grès, dont la présence fausserait irrémédiablement le résultat des mesures.

En conséquence, après avoir subi l'action du bain de décreusage étudié, et avant la détermination des tests chimiques, tous les échantillons sont soumis à un décreusage classique au savon de pulpe d'olive.

Les mesures relatives à ces trois tests ont ensuite été effectuées suivant les techniques exposées au chapitre II de la première partie.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau I-XI ci-dessous.

Tableau I-XI

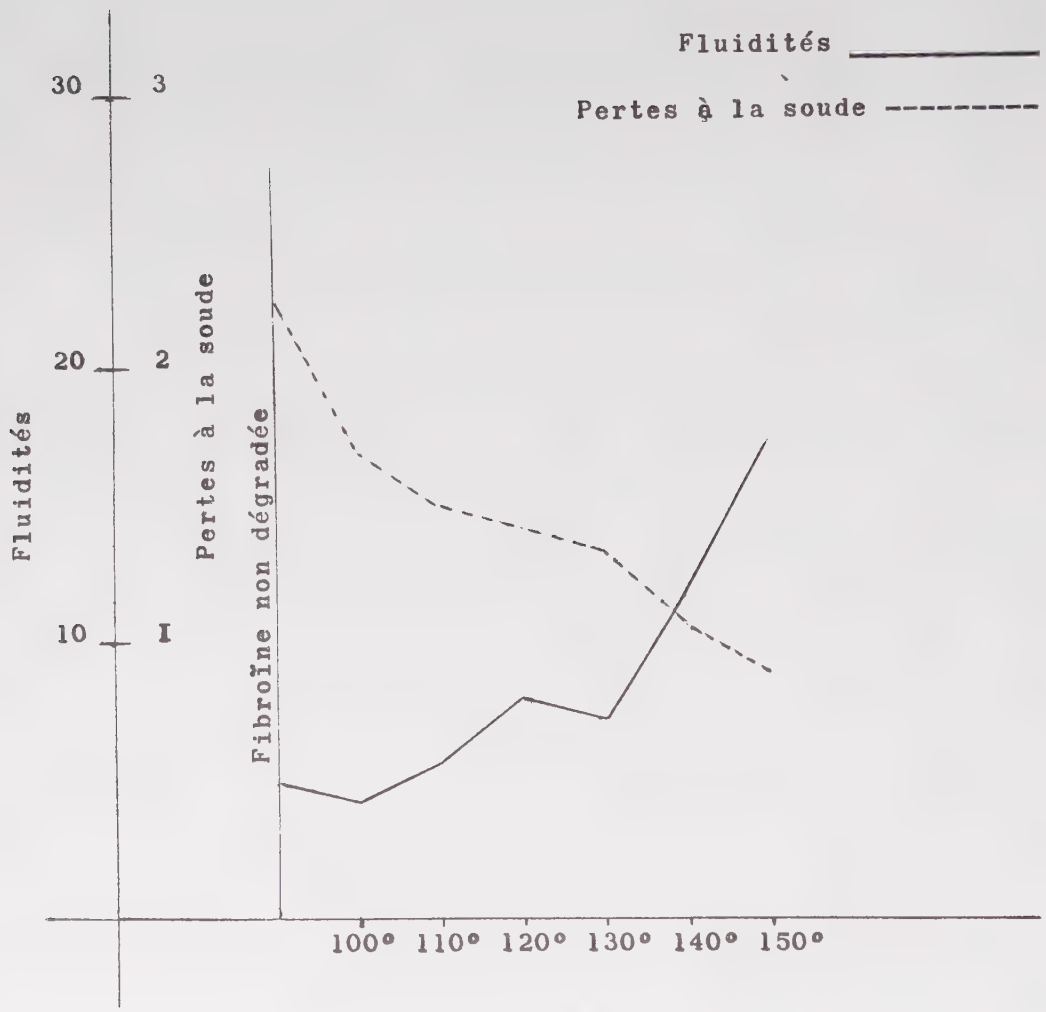
Traitement	Durée	Fluidité	Perte à la soude	Test de HARRIS
Eau à 100°	1/2 h	4.6	1.750	0.700
110°	"	5.9	1.500	0.650
120°	"	8.1	1.450	0.750
130°	"	7.3	1.350	0.725
140°	"	11.7	1.100	0.675
150°	"	17.8	0.920	0.650
Eau à 120°	1 h	12.4	0.96	0.710
150°	1 h	29.4	1.25	0.909
		Valeurs de références		
Fibroïne non dégradée		5.1	2.28	0.628

Les courbes correspondantes sont représentées dans le graphique N° I-6.

FLUIDITES ET PERTES A LA SOUDE

POUR DES TRAITEMENTS DE 30mn à l'EAU CHAUDE ENTRE 100 et 150°

GRAPHIQUE N° I - 6



Examen des résultats.

L'étude de ce tableau et de ces courbes montre l'intérêt de ces déterminations.

A - Fluidité : Ses variations sont extrêmement sensibles et paraissent donner une image fidèle de l'état de la fibre. Jusqu'à 8 on peut considérer que la dégradation est négligeable et ne devient sensible qu'au delà de cette valeur.

B - Perte à la soude : Ses indications sont concordantes pour des attaques de la fibroïne pendant de faibles durées. Au-delà de 1/2 h. d'attaque, les résultats obtenus sont plus aléatoires.

C - Test de HARRIS : Les résultats obtenus se sont révélés irréguliers et d'interprétation très difficile.

-=-=-=-=-=-=-=-

3° - Test par teinture au picro-carmin.

Comme pour les tests chimiques précédents, tous les échantillons qui doivent être teints au picrocarmin sont, après avoir suivi letraitement étudié, uniformément traités en bain de savon pour être débarrassés de toute trace de grès.

Les essais de teinture sont réalisés avec une solution de picro-carmin dans l'eau, à 1 g par litre, à 20° pendant 1/2 heure.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau N° I-XII

Traitement	Durée	Coloration au picro-carmin
Eau à 100°	1/2 heure	Jaune clair
" "	2 heures	Jaune clair
Eau à 110°	1/2 heure	Jaune clair
" "	2 heures	Jaune clair
Eau à 130°	1/2 heure	Jaune clair
" "	2 heures	Jaune sale
Eau à 150°	1/2 heure	Jaune orangé
" "	2 heures	Rose carmin

L'apparition d'un changement de coloration à partir de 130° concorde avec les indications des autres tests chimiques ainsi qu'avec l'abaissement rapide de la ténacité et de l'élasticité aux mêmes températures.

4° - Détermination des seuils d'agressivité.

Une méthode de décreusage devient agressive vis-à-vis de la fibroïne à partir du moment où on peut mettre en évidence une dégradation de sa structure correspondant à une modification de ses propriétés physiques ou chimiques. Cette dégradation est en général progressive, et, à son début, elle est pratiquement négligeable. Nous prendrons comme seuils d'agressivité les valeurs de cette dégradation, valeurs exprimées par les différents tests choisis, qui correspondent en pratique à une diminution perceptible des qualités essentielles de la soie.

Ces seuils d'agressivité sont mis en évidence par les tableaux et graphiques qui suivent.

Tableau I-XIII

- Tests Physiques

Nature du traitement	Aspect sous microscope	Pertes de Poids	Tests Dynamométriques		
			Ténacité de rupture	Allongement de rupture	Module d'Elasticité
Témoins	lisse- transparent	0.00	4.50	16.7	87
100° - 1/2 h	" "	0.00	3.63	16.1	78
110° - "	" "	0.00	4.38	14.8	88
120° - "	" "	0.00	4.75	15.6	86
130° - "	rares fibrilles	0.00	4.77	15.6	88
140° - "	quelques fibrilles	0.30	4.25	13.4	91
150° - "	nombreuses fibrilles	2.20	3.82	11.8	133
120° - 1 h	lisse- transparent	0.20	4.35	18.5	
150° - 1 h	nombreuses fibrilles	5.20	3.61	12.6	145
100° - 2 h	lisse- transparent	0.00	3.55	14.4	76
110° - "	" "	0.30	4.34	14.6	100
130° - "	quelques fibrilles	2.65			110
150° - "	très nombreuses fibrilles	10.50			145

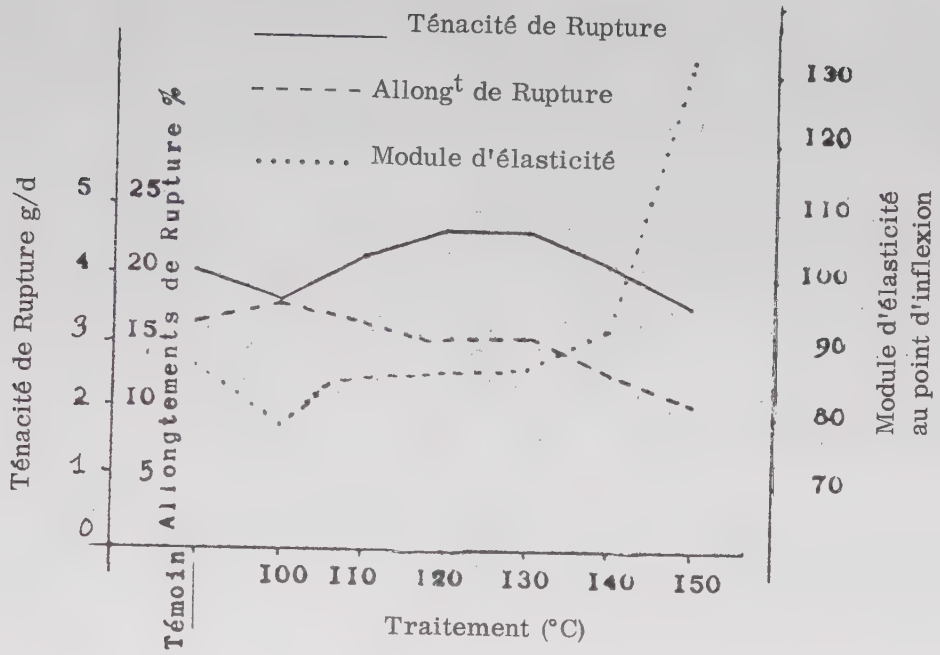
Tableau I-XIII Bis

- Tests chimiques - Test Tinctorial

Traitement	Fluidité HOWITT	Perte à la soude	Teinture au picro-carmin
Témoin	5.1	2.280	Jaune pur
100° - 1/2 h	4.6	1.750	id
110° - "	5.9	1.500	id
120° - "	8.1	1.450	id
130° - "	7.3	1.350	id
140° - "	11.7	1.100	Jaune orangé
150° - "	17.8	0.920	Rose pâle
120° - 1 h	12.4	0.96	Jaune
150° - "	29.4	1.25	Rose pâle
100° - 2 h	8.3	0.78	Jaune pur
110° - "	9.8	0.66	id
130° - "			Jaune sale
150° - "			Rose vif

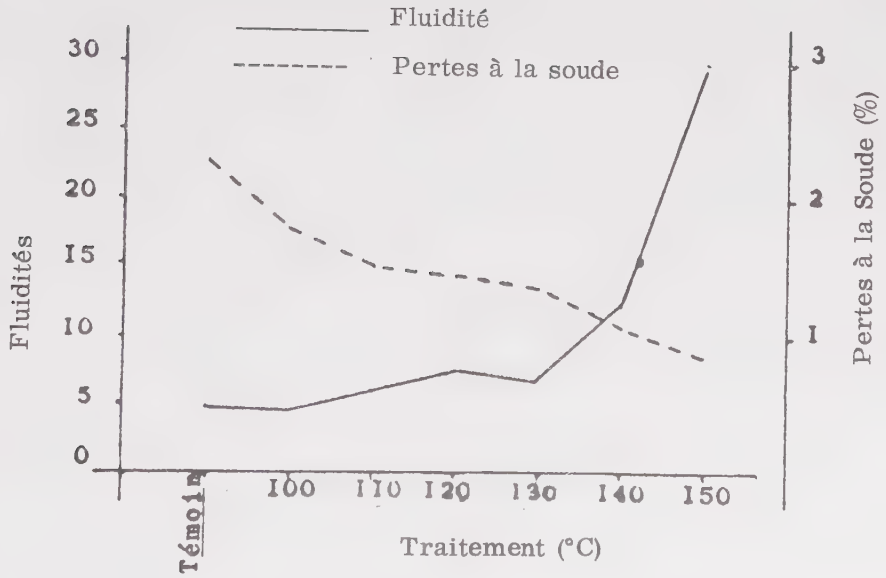
VARIATIONS DES TESTS DYNAMOMETRIQUES

Graphique N° 1-7



VARIATIONS DES TESTS CHIMIQUES

Graphique N° 1-8



Examen des résultats.

L'étude des tableaux XIII et XIII Bis oudes graphiques I-7 et I-8 montre bien l'emplacement des seuils d'agressivité. Si l'on fait abstraction des valeurs dynamométriques trouvées à 100 - 110 et 120° qui sont faussées par la présence de grès résiduaire, ainsi qu'il a été constaté précédemment, on peut sans hésitation situer les seuils d'agressivité de la façon suivante:

A - pour des traitements jusqu'à 1/2 heure : à partir de 135°

B - pour des traitements jusqu'à 1 heure : à partir de 130°

C - pour des traitements jusqu'à 2 heures : à partir de 120°.

Conclusions du chapitre III.

L'étude des dégradations de la fibroïne sous l'influence de l'eau surchauffée montre qu'il est parfaitement possible d'arriver à éliminer totalement le grès par cette méthode, sans altérer en rien les qualités intrinsèques de la soie.

Il est également mis en évidence que températures et durées doivent être strictement contrôlées sous peine de voir apparaître une certaine dégradation de la fibre. Celle-ci se manifesterait moins par une diminution de la résistance à la rupture que par l'augmentation de la fragilité des parois externes de la fibre. Cette fragilité se traduirait sous l'effet d'un frottement ou d'une meurtrissure quelconque, par l'apparition de nombreuses fibrilles, provoquant ainsi le défaut redouté des teinturiers sous le nom de duvetage ou de blanchissures.

-=-=-=-=-=-=-

NATURE DES DEGRADATIONS SUBIES PAR LA FIBROINE SOUS L'INFLUENCE DE L'EAU SURCHAUFFEE

Les analyses chromatographiques, faites par les soins du Docteur MILLET, sur deux solutions provenant du traitement de fibroïne par l'eau surchauffée à 120° d'une part, et 150° d'autre part, fournissent une réponse très précise à cette question.

Voir les chromatographies N° 29 - 31 et 30 - 32 - 33.

On peut tout d'abord remarquer l'absence de tout spot d'acide-aminé sur les chromatogrammes relatifs à la solution de traitement de la fibroïne à 120° C. Il n'y a donc pas eu attaque de la soie, ce qui est conforme aux indications des tests physiques et chimiques.

Au contraire, les trois chromatogrammes relatifs à l'essai effectué à 150°, sont très différents des précédents. On remarque sur la chromatographie du résidu non hydrolysé la présence d'acides aminés libres. Il s'agit par ordre d'intensité décroissante : de la glycine et de l'alanine, ensuite de la tyrosine, de la valine et des leucines.

Deux acides aminés basiques (lysine et arginine) apparaissent également. Le chromatogramme de l'hydrolysat du résidu révèle la présence de la totalité des acides aminés que l'on peut analyser par ce procédé.

On peut constater l'importance des spots de la glycine, de l'alanine, et de la sérine. La faible intensité de la thréonine reflète son faible pourcentage dans la soie. L'intensité du spot de tyrosine correspond à son importance dans la fibroïne.

Les taches des acides aminés à longues chaînes hydrocarbonées sont très intenses dans le chromatogramme (valine, groupe de leucines, phenylalanine) alors que leur proportion dans la fibroïne est faible. La même remarque peut être faite pour les deux acides aminés basiques (lysine et arginine) et les deux acides dicarboxyliques (aspartique et glutamique).

Il semble donc que certains éléments de la fibroïne subissent, de la part de l'eau à 150°, une attaque préférentielle.

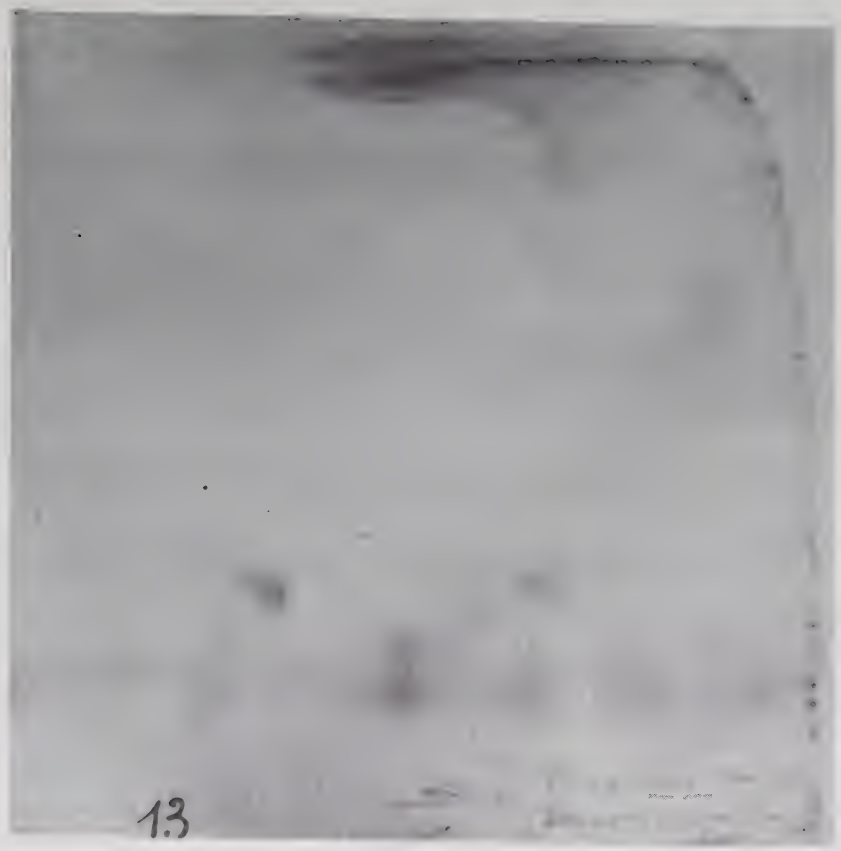
-=-=--=-=-=-=-

A

phénol →

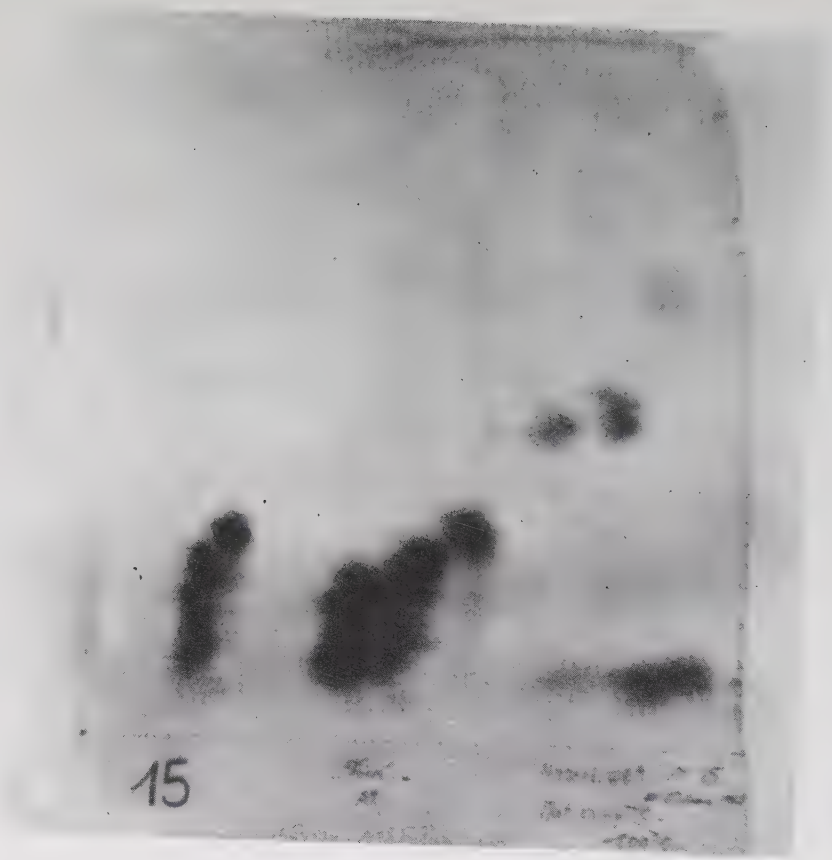
2 - Cystine
3 - Acide glutamique
4 - Acide aspartique
5 - Sérine
6 - Glycine
7 - Threonine
8 - Alanine
9 - Tyrosine
10 - Valine
11 - Leucines - phénylalanine

12 -1 - Histidine
12 -2 - Lysine
12 -3 - Arginine
13 - - Proline

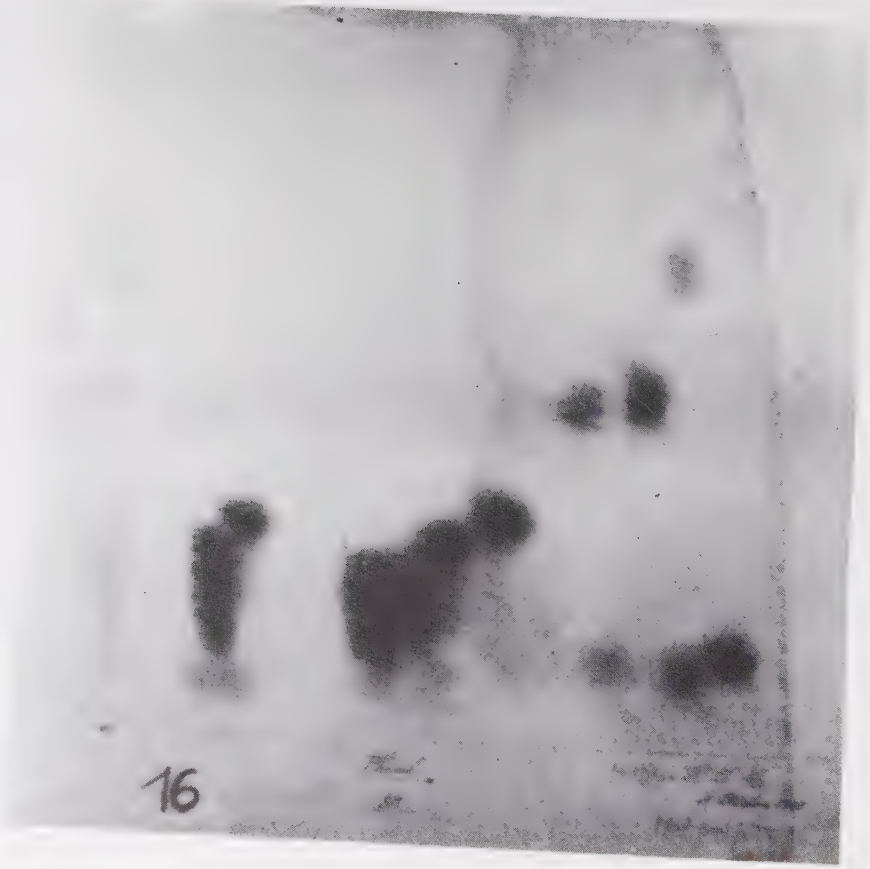


13 - Matières non précipitables à l'alcool (100°C)

14 - Matières non précipitables à l'alcool (140°C)



15 - Matières précipitables à l'acide trichloracétique 10 % (100°C) Hydr. 48 h.

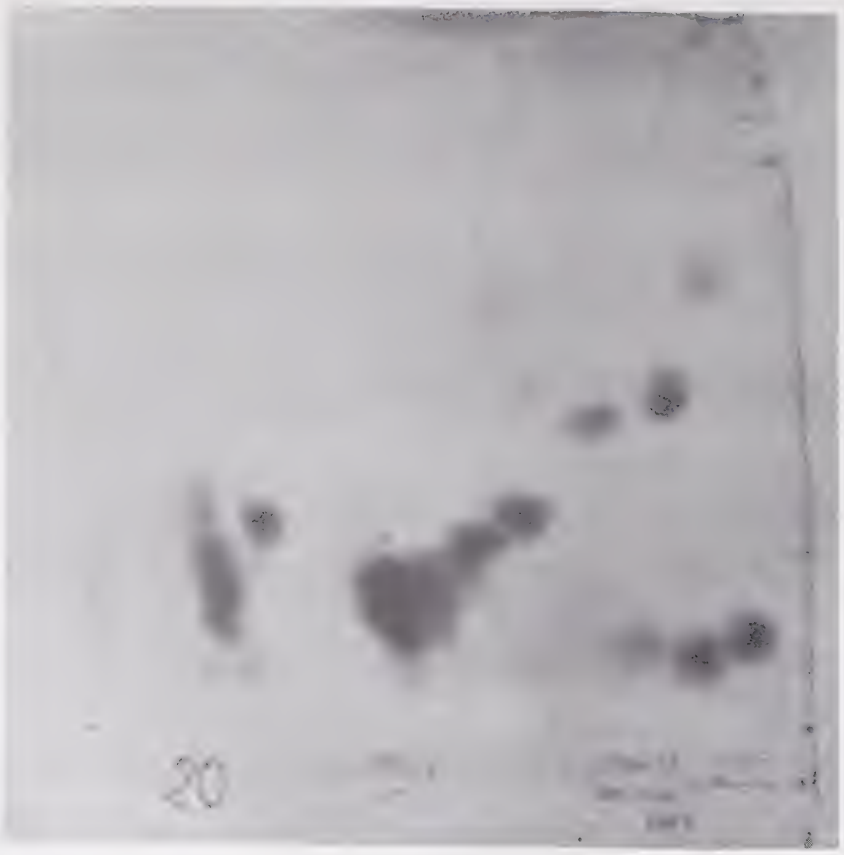


16 - Matières précipitables à l'acide trichloracétique 10 % (110°C) Hydr. 48 h.

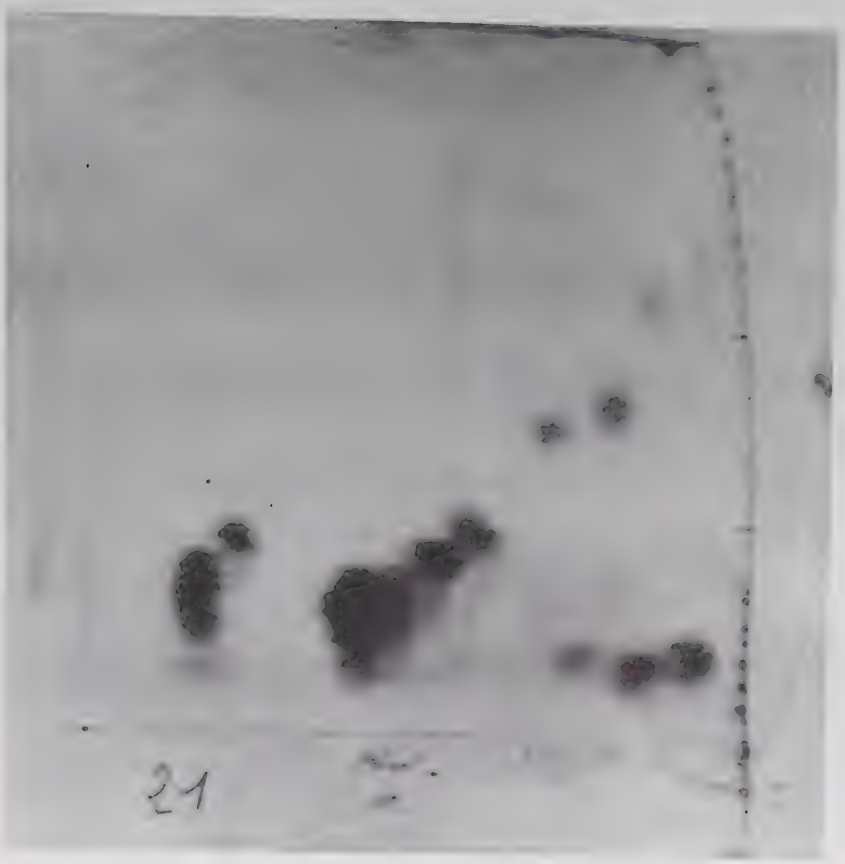
17 - Matières précipitables à l'acide trichloracétique 10 % (120°C) Hydr. 48 h.

18 - Matières précipitables à l'acide trichloracétique 10 % (130°C) Hydr. 48 h.

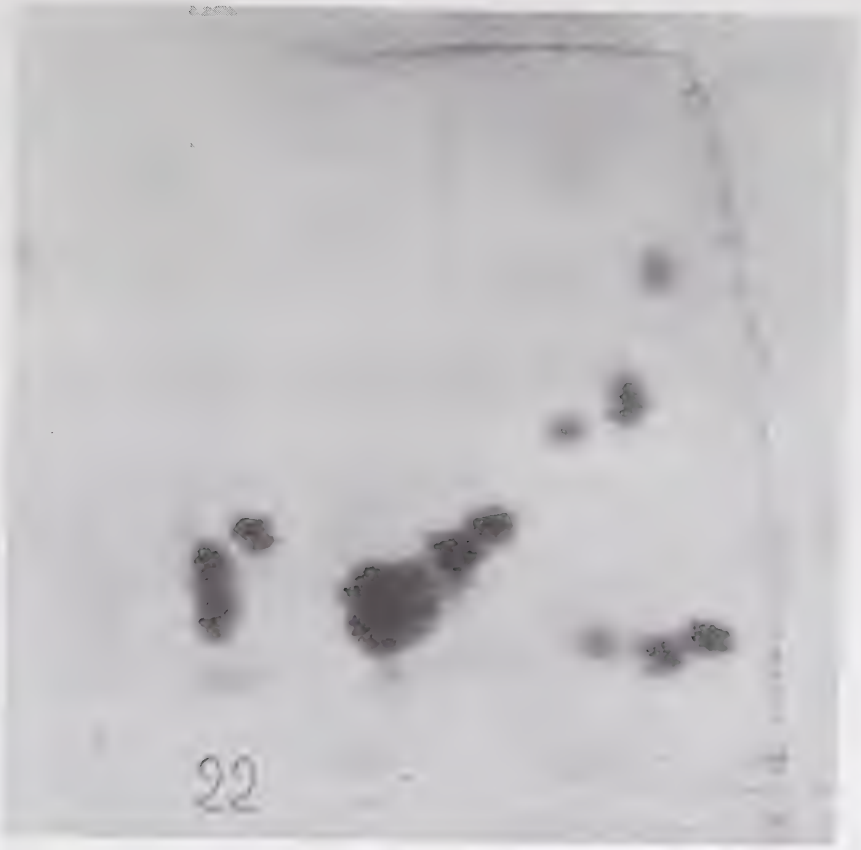
19 - Matières précipitables à l'acide trichloracétique 10 % (140°C) Hydr. 48 h.



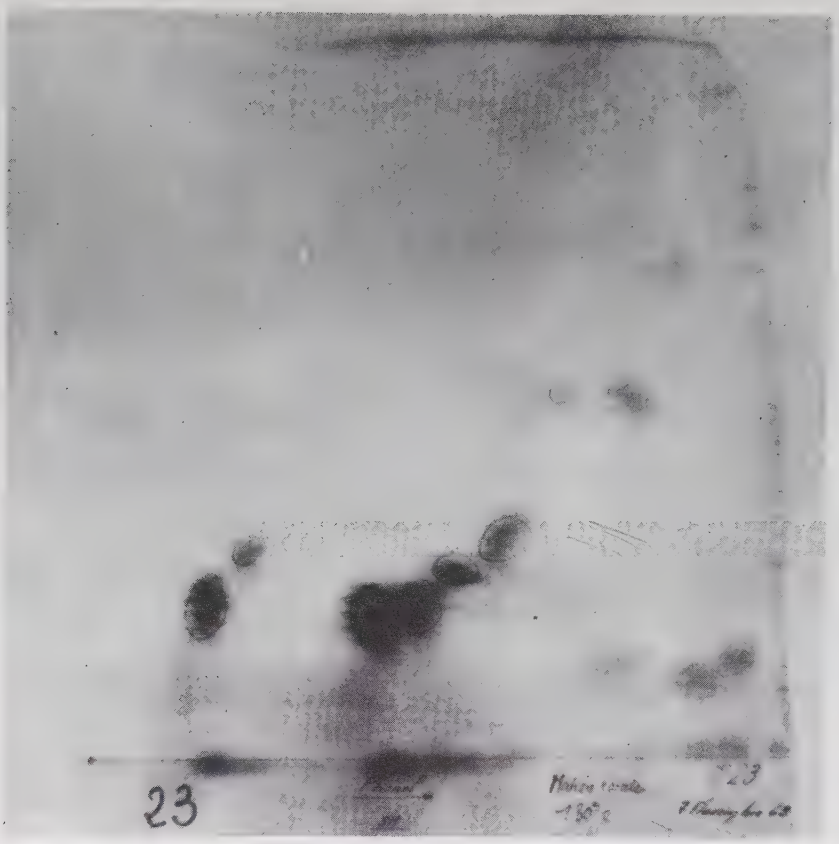
20 - Matières sèches (100°C)



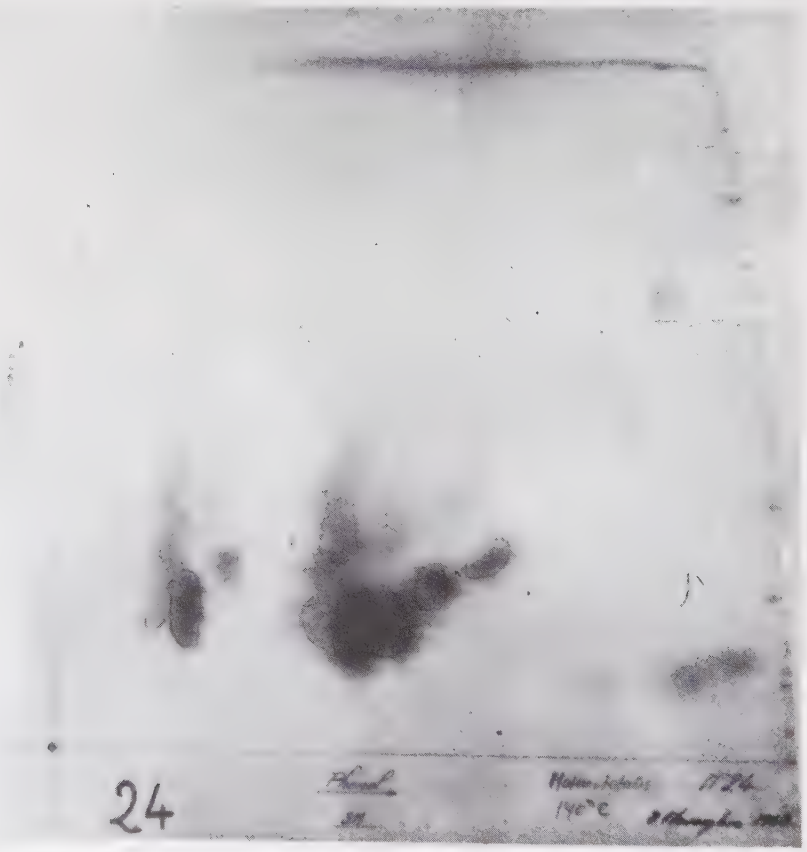
21 - Matières sèches
(110°C)



22 - Matières sèches
(120°C)



23 - Matières sèches
(130°C)

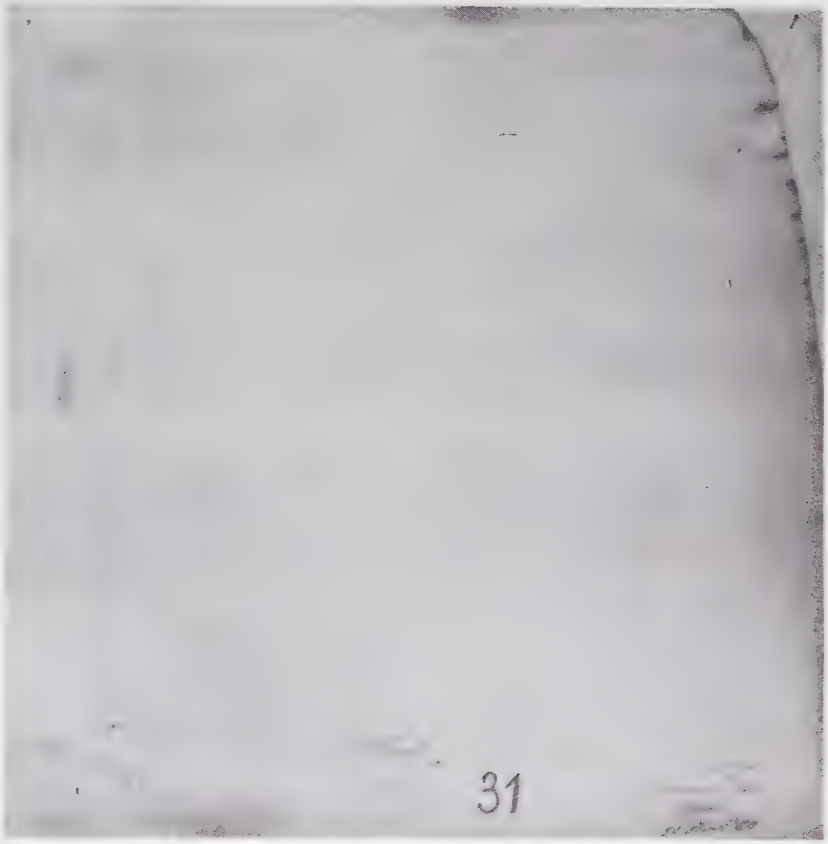


24 - Matières sèches
(140°C)

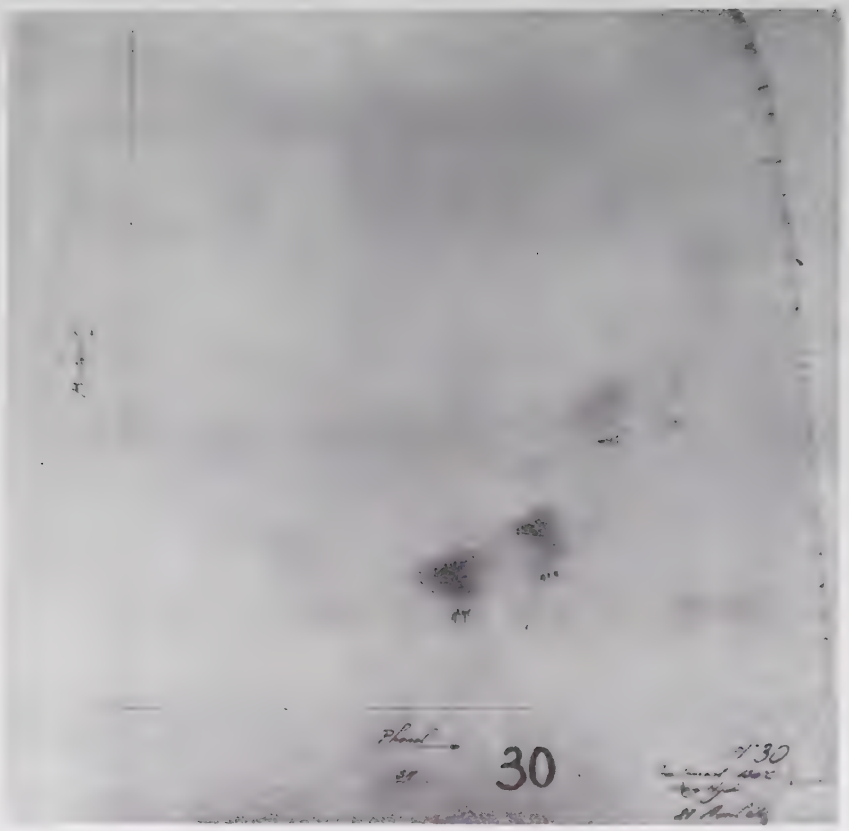
Butanol

phénol

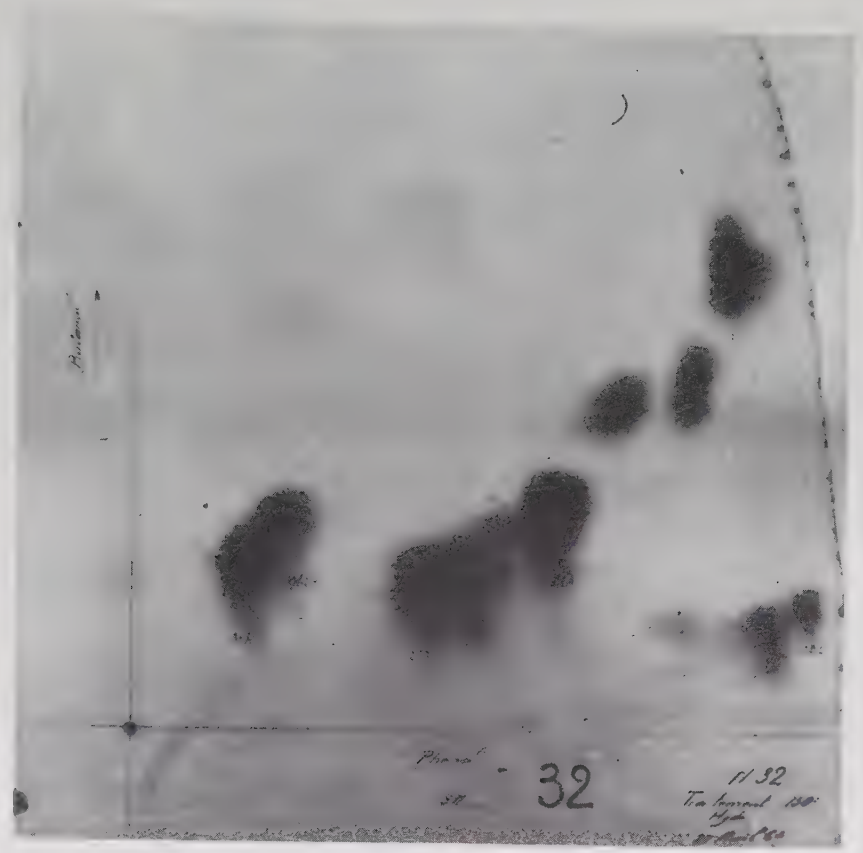
Résidu solide d'extraction de la soie par l'eau surchauffée à 120°C 1 h (conc. 120 g l).



Hydrolysat de résidu d'extraction de la soie par l'eau surchauffée à 120°C 1 h (conc. 120 g l).

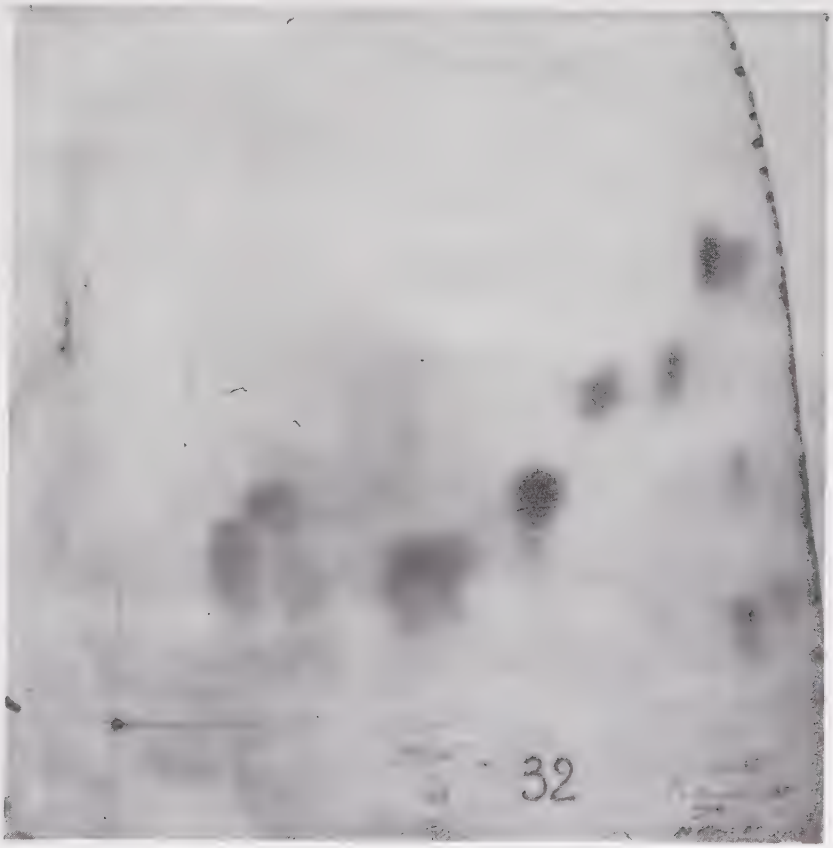


Résidu solide d'extraction de la soie
par l'eau surchauffée à 150°C - 1 h.
(conc. 120 g l).



Hydrolysat de
n° 30

(photo. en lumière
ordinaire).



Hydrolysat de
n° 30

(photo. en lumière
ultraviolette).

II - DECREUSAGE EN MILIEU ACIDE

Généralités

L'action des acides minéraux sur la séricine est bien connue. Elle est quelquefois utilisée industriellement pour décreuser la soie naturelle lorsque l'emploi du savon ou d'une autre substance alcaline est contre-indiquée.

Tous les acides minéraux sont en principe utilisables, mais leur agressivité vis-à-vis de la fibroïne est fréquemment trop brutale pour qu'il soit possible de les employer avec une sécurité suffisante.

La pratique a montré que, parmi les acides disponibles, l'acide phosphorique était celui qui, pour une activité de décreusage satisfaisante, offrait la meilleure marge de sécurité. Il présente en outre divers avantages tels que : Haut point d'ébullition - Manipulation facile - Prix peu élevé. L'ensemble de ces raisons nous l'a fait choisir pour l'étude du décreusage en milieu acide.

Nous suivrons pour l'examen de cette nouvelle méthode, l'ordre que nous avons adopté pour le décreusage en eau pure, en ajoutant toutefois un paramètre supplémentaire sous forme de la concentration.

CHAPITRE I

Intensité du décreusage en fonction des concentrations - des durées - des températures.

A - Influence de la concentration à température et durée constantes.

Nous adopterons la température de 97-98°C qui correspond aux températures utilisées industriellement et une durée de 1 Heure.

Les concentrations utilisées, mesurées en volume et en acide à 75 % sont les suivantes :

2,5 cm^3 - 5 cm^3 - 10 cm^3 - 20 cm^3 par litre de bain.
Soit en grammes de $H_3 PO_4$

environ 3 - 6 - 12 - 24 g %°.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau N° II - I

Intensité du décreusage en fonction de la concentration
Température 98°C - Durée 1 Heure

	Concentration en volume %°	Concentration en poids %°	Perte de poids de la soie %	Grès éliminé %	Attaque de la fibroïne %
1	2.5	3	22	90	0
2	5	6	24.3	99.2	0
3	10	12	24.7	100	0.25
4	20	24	24.7	100	0.25
Valeurs de référence					
Décreusage classique			24.5	100 %	0

B - Influence de la durée à concentration et température constantes.

Pour une première série d'essais nous conserverons la température de 97-98°C, en utilisant trois concentrations différentes :
2,5 - 5 et 10 %° (en volume)

Nous étendrons ensuite la zone de recherche jusqu'à des températures de 110, 120 et 130°C. Les dangers d'agressivité vis-à-vis de la fibroïne étant très réels à partir de 130°C, nous n'avons pas jugé nécessaire de dépasser cette température.

Les durées utilisées sont : 5 - 10 - 15 - 20 - 60 mn pour la température de 97-98°C.
et 2,5 et 5 mn pour des températures de 110 et 120°C.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux II-II et II-III et le graphique II-1.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

Influence de la durée pour une température de 97-98°C
et pour trois concentrations : 2,5 - 5 - 10%°

Tableau N° II-II

Durée du décreusage (mn)	Concentration 2,5%° Pertes de poids		Concentration 5 %° Pertes de poids		Concentration 10 %° Pertes de poids	
	en % de la Soie	en % du Grès	en % de la Soie	en % du Grès	en % de la Soie	en % du Grès
5	10.8	44.5	14.5	59	18	74
10	15.5	63.5	21	86	21.5	88
15	17	71	22.5	92	23	94
20	19	78	24	98	24.6	100+0.10
60	22	90	24.5	100	24.7	100+0.25

Valeur de référence : Teneur en grès : 24.50 %

Influence de la durée pour des températures de 110-120-130°C
pour une concentration constante de 2,5 %°

Tableau II-III

Durée du décreusage	Température 110°C Pertes de poids		Température 120°C Pertes de poids		Température 130°C Pertes de poids	
	en % de la Soie	en % du Grès	en % de la Soie	en % du Grès	en % de la Soie	en % du Grès
2 minutes 1/2	22	90	24.7	100 + 0.26	24.8	100 + 0.4
5 minutes	22.5	92	24.7	100 + 0.26	25.1	100 + 0.8

Valeur de référence : Teneur en grès : 24,50 %

GRAPHIQUE II - 1

Influence de la durée sur l'intensité du décreusage

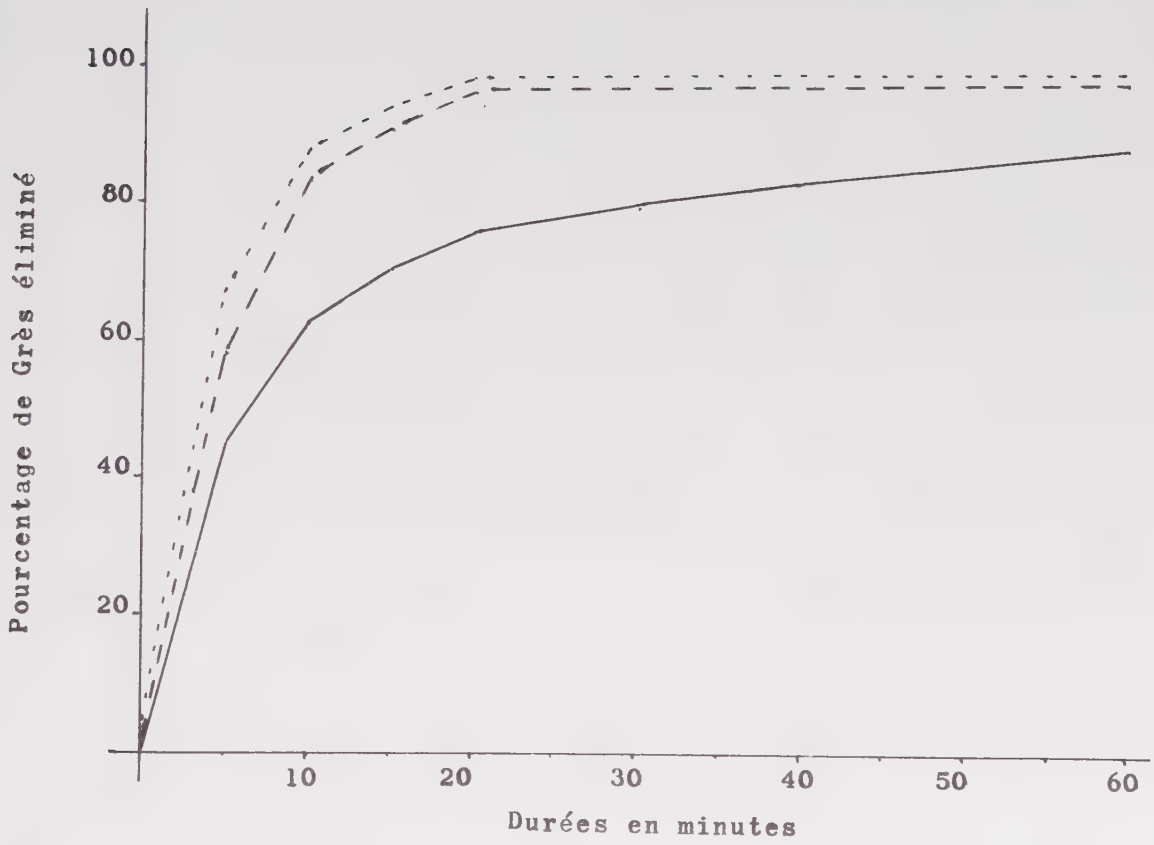
Température constante : 100°

Concentrations choisies : 2,5 - 5 - 10 en cm3 par litre

1°) - à la concentration de 2,5 %° _____

2°) - " 5 %° - - - - -

3°) - " 10 %° . . . . .



C - Influence de la température à concentration et durée constantes.

La gamme des températures dont il est intéressant d'étudier l'action, va de 98 à 130°C, afin de rester dans une zone d'activité suffisante et de faible agressivité.

Pour que les résultats de décreusage ne correspondent pas dès le départ à une élimination totale du grès, il faut fixer assez bas les valeurs de la concentration et de la durée.

Nous adopterons une concentration de 2,5 %° en volume pour de l'acide à 75 % - soit 3 %° en poids calculé sur de l'acide à 100 %. Et une durée de 5 mn, qui doit permettre de n'arriver au décrèusage complet qu'à partir de 120°C.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II-IV et le graphique II-2.

Tableau N° II-IV

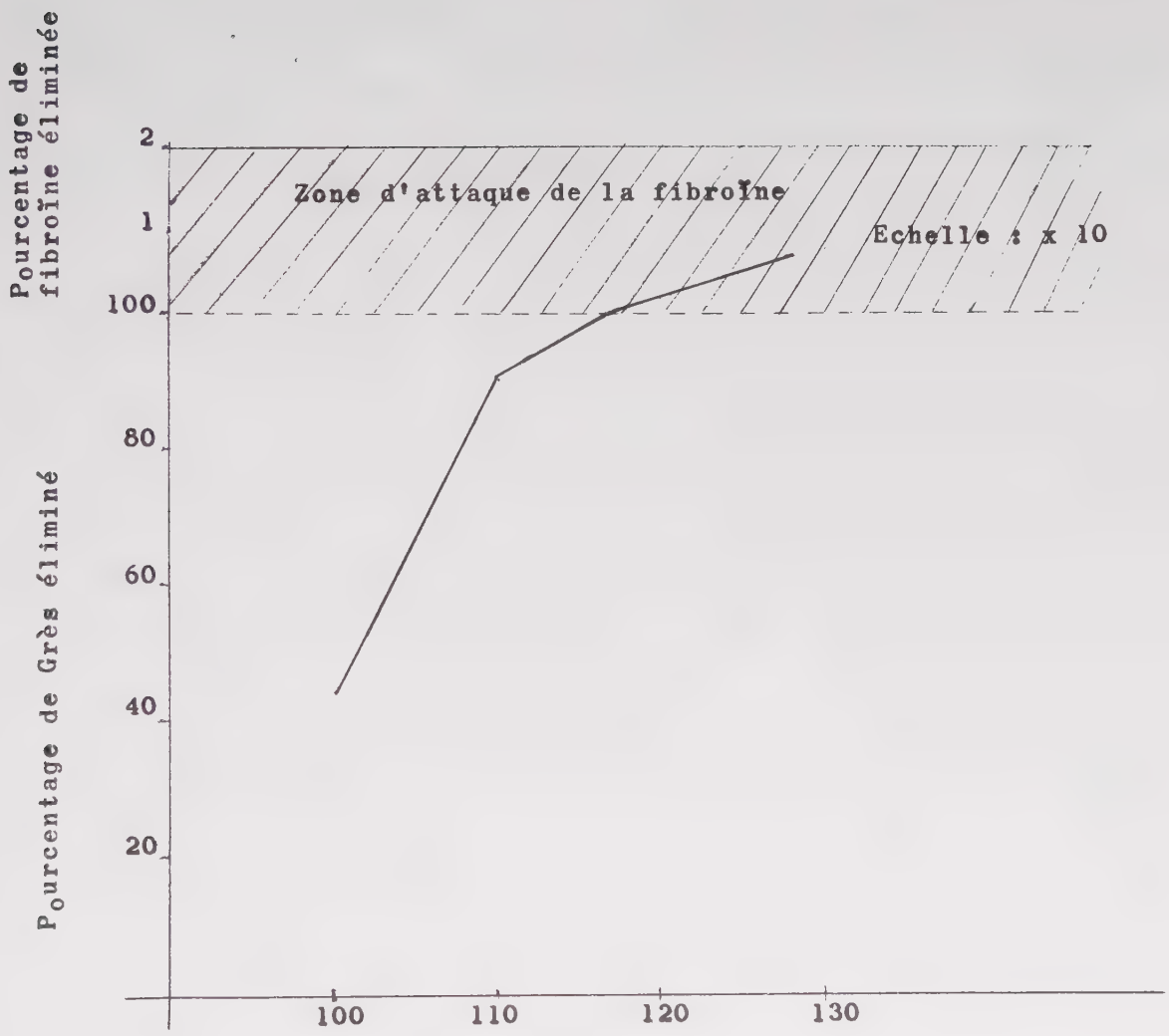
Concentration %° (en volume)	Durée en Minutes	Température (° C)	Perte de poids de la soie %	Grès éliminé %	Attaque de la fibroïne %
2.5	5	98	10.8	44.5	0
"	"	110	22.50	92	0
"	"	120	24.60	100	0.13
"	"	130	25.10	100	0.80
Valeurs de référence					
Décreusage classique			24.5	100	0

GRAPHIQUE II - 2

Influence de la température sur l'intensité du décreusage

Concentration constante : 2,5 cm3 par litre

Durée constante : 5 minutes



Examen des résultats

En comparant les résultats obtenus en fonction de la concentration, de la durée et de la température, on constate que ces trois paramètres ont une action orientée dans le même sens, mais que la température possède un coefficient d'action beaucoup plus élevé que celui des deux autres. En effet, pour une concentration de 2,5 %°, la dispersion du grès est complète en 2 minutes 1/2 à la température de 120°C, alors qu'elle n'atteint à 100°C que 90 % de sa valeur totale en 60 minutes.

D'une manière générale, on peut constater que la marche du décreusage en milieu acide n'est pas particulièrement rapide, mais qu'elle est très régulière. Sa rapidité n'augmente de manière importante que pour des températures supérieures à 100°C. Pratiquement, avec une concentration de 6 à 8 grammes de H_3PO_4 par litre, et à la température de 98°C, la dispersion du grès est obtenue en 60 minutes, sans altération de la fibroïne.

-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE II

Le mécanisme du décreusage en milieu acide.

A - Etude de l'hydrolyse du grès.

Comme dans le cas du décreusage à l'eau pure, les recherches et les analyses correspondant à cette partie de l'étude ont été effectuées par le Docteur MILLET à Mazamet.

Examens effectués.

Ils ont porté sur quatre bains de décreusage qui contenaient de l'acide phosphorique en quantités croissantes :

2,5 - 5 - 10 - 20 % (en volume d'acide à 75 %)

Tous quatre ont été utilisés à la température de 97-98°C, et la durée du décreusage a été uniformément de 1 Heure. Le rapport soie/bain était uniformément de 2 % environ.

Les recherches faites avaient les buts suivants :

- Détermination de la teneur des bains en matières totales, par dosage d'Azote.
- Détermination de la teneur en matières protéiques, par précipitation à l'aide de l'acide trichloracétique.
- Détermination de la teneur en matières dégradées solubles dans l'acide trichloracétique.

Les résultats obtenus devaient permettre de suivre la marche de la dispersion du grès et la progression de l'hydrolyse en fonction de la concentration en acide.

Les chiffres correspondants sont rassemblés dans le tableau II-V et le graphique II-3.

TABLEAU II-V

Hydrolyse du grès par l'acide phosphorique en fonction de la concentration.
Température 97-98°C - Durée 1 Heure.

Concentration en Acide (en Vol.) %°	Matières totales dispersées		Mat. solubles acide T. C. A. (en % des mat. totales)	Mat. protéiques insolubles (en % des mat. totales)
	en % de la Soie	en % du Grès		
2.5	20.8	85	28.3	71.7
5	24.3	99.2	30.5	69.5
10	24.7	100 + 0.25	38.9	61.1
20	24.7	100 + 0.25	45.8	54.2

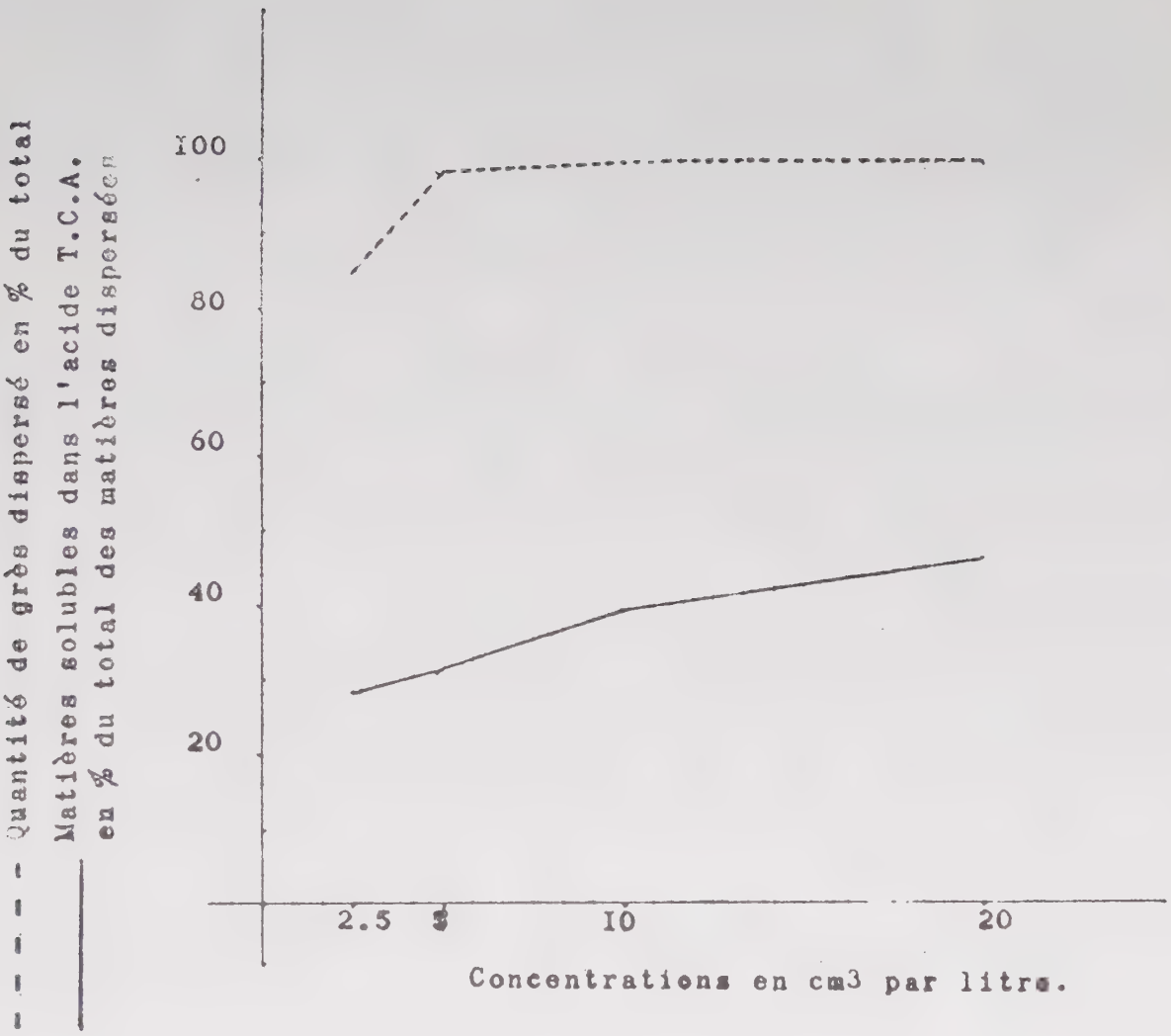
Observations - La teneur en matières totales a été déterminée par dosage d'azote et par perte de poids de la soie. Les résultats concordent de manière satisfaisante.

La teneur en matières solubles dans l'acide trichloracétique a également été mesurée par dosage d'azote.

La teneur en matière protéiques a été calculée par différence.

Graphique N° II - 3

Hydrolyse du Grès



Interprétation des résultats.

L'examen des résultats rassemblés dans le tableau II-V, montre que l'on se trouve bien en présence d'un processus d'hydrolyse qui se traduit par des coupures dans les longs enchaînements protéiniques.

La séparation, à l'aide de l'acide trichloracétique, des produits de cette hydrolyse en deux catégories, dont l'une a conservé les caractères des protéines, et l'autre pas, permet de suivre les progrès de la dégradation.

Nous avons déjà constaté que la progression du décreusage, en fonction de la concentration, était assez lente. Il en va de même de la dégradation hydrolytique du grès, ce qui est tout à fait normal. Sa marche est aussi régulière que l'était celle de la dispersion du grès.

Une remarque importante en découle :

En eau surchauffée, c'est-à-dire en milieu neutre, la dégradation des portions de grès dispersées suivait une marche irrégulière qui paraissait liée à des différences de sensibilité des différentes couches de séricine intéressées par le décreusage accompli. Il n'en est pas de même dans le cas du décreusage acide. Dans ce milieu, la différence de sensibilité précédemment trouvée, ne semble pas exister.

Une autre remarque peut être faite utilement :

Etant donné qu'un certain parallélisme existe entre les sensibilités de la fibroïne et celles de la séricine, on peut penser que le pouvoir de dégradation des solutions acides qui est faible vis-à-vis du grès, doit l'être également vis-à-vis de la fibroïne, et que, par conséquent, le décreusage en milieu acide présente peu de risques d'agressivité vis-à-vis de la soie. Cette question sera étudiée dans le chapitre III.

Il faut cependant noter que la résistance du grès à la dégradation en milieu acide a une conséquence défavorable vis-à-vis de l'efficacité industrielle du décreusage acide. En effet, même si la dispersion du grès dans le bain est obtenue avec une rapidité suffisante, le faible degré de dégradation des matières dispersées les rend plus difficiles à éliminer, ce qui complique et prolonge les rinçages consécutifs au décreusage proprement dit.

Et c'est probablement là que se trouve la raison qui justifie le peu de faveur dont jouit industriellement ce procédé.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

B - Etude de l'évolution des bains au cours du décreusage acide.

Cette évolution se manifeste à la fois par la neutralisation d'une certaine proportion d'acide et par l'apparition de fines particules de grès en suspension dans la bain.

1° - Neutralisation d'acide.

Nous l'avons mesurée par titrage et exprimée par le poids d'acide neutralisé pour 100 Grammes de soie traitée. Les chiffres obtenus en fonction des concentrations, des durées ou des températures sont rassemblés dans les tableaux II-VI - II-VII - II-VIII ainsi que dans le graphique II-4.

1° - Influence de la concentration - Durée 1 Heure - Température 98°C

Tableau II-VI

Concentration	Poids d'acide neutralisé (en H_3PO_4) (g. pour 100g de soie)	Poids d'acide neutralisé (en millimol H_3PO_4 par gramme de soie)
2.5 %°	1.51	0.154
5 %°	3.06	0.312
10 %°	3.87	0.396
20 %°	4.70	0.480

2° - Influence de la durée - Température 98°C

Tableau II-VII

Durées (mn)	Concentration 2,5 %°		Concentration 5 %°		Concentration 10 %°	
	Poids de H_3PO_4 neutralisé		Poids de H_3PO_4 neutralisé		Poids de H_3PO_4 neutralisé	
	en g. % g. soie	en millimol /g. Soie	en g. % g. soie	en millimol /g. Soie	en g. % g. soie	en millimol /g. Soie
5	3.40	0.346	4.2	0.430	7.1	0.725
10	3.00	0.306	6.1	0.620	7.5	0.765
15	1.80	0.188	4.3	0.440	5.3	0.540
20	1.70	0.177	4.1	0.420	5.2	0.530
60	1.51	0.154	3.0	0.306	3.9	0.396

3° - Influence de la température.
Durée constante : 5 mn - Concentration constante 2,5 %°.

Tableau II-VIII

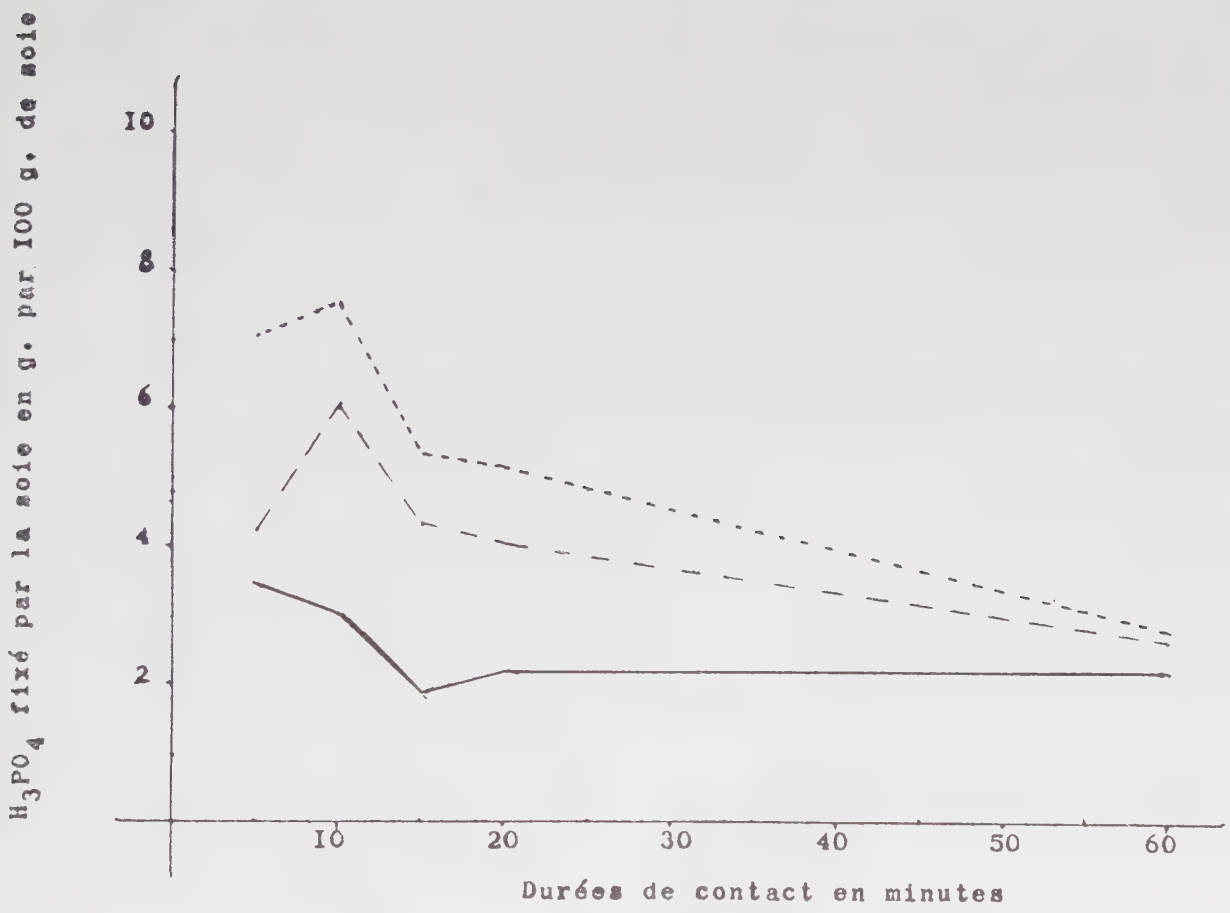
Températures	Poids d'acide neutralisé (en H_3PO_4) pour 100 grammes de soie.	Poids d'acide neutralisé en millimol H_3PO_4 par gramme de soie
100	3.40	0.346
110	3.50	0.357
120	3.50	0.357
130	4.90	0.500

Graphique II - 4

Neutralisation d'A-cide

Influence de la durée et de la concentration
sur la fixation d'acide par la soie
à la température de 100°.

1°- pour une concentration de 2,5 cm3 par litre ———
2°- - 5 - - — — —
3°- - 10 - - - - - - -



2° - Dissolution et mise en suspension du grès.

Rapports entre les deux états.

Comme pour l'étude du décreusage en eau surchauffée, nous avons été amenés à déterminer, par sédimentation accélérée, les poids des particules de grès restées insolubles et mises en suspension dans le bain de décreusage. De même, nous avons comparé les résultats de ces mesures avec ceux fournis par la détermination des quantités de matières restées à l'état protéique, insolubles dans l'acide trichloracétique.

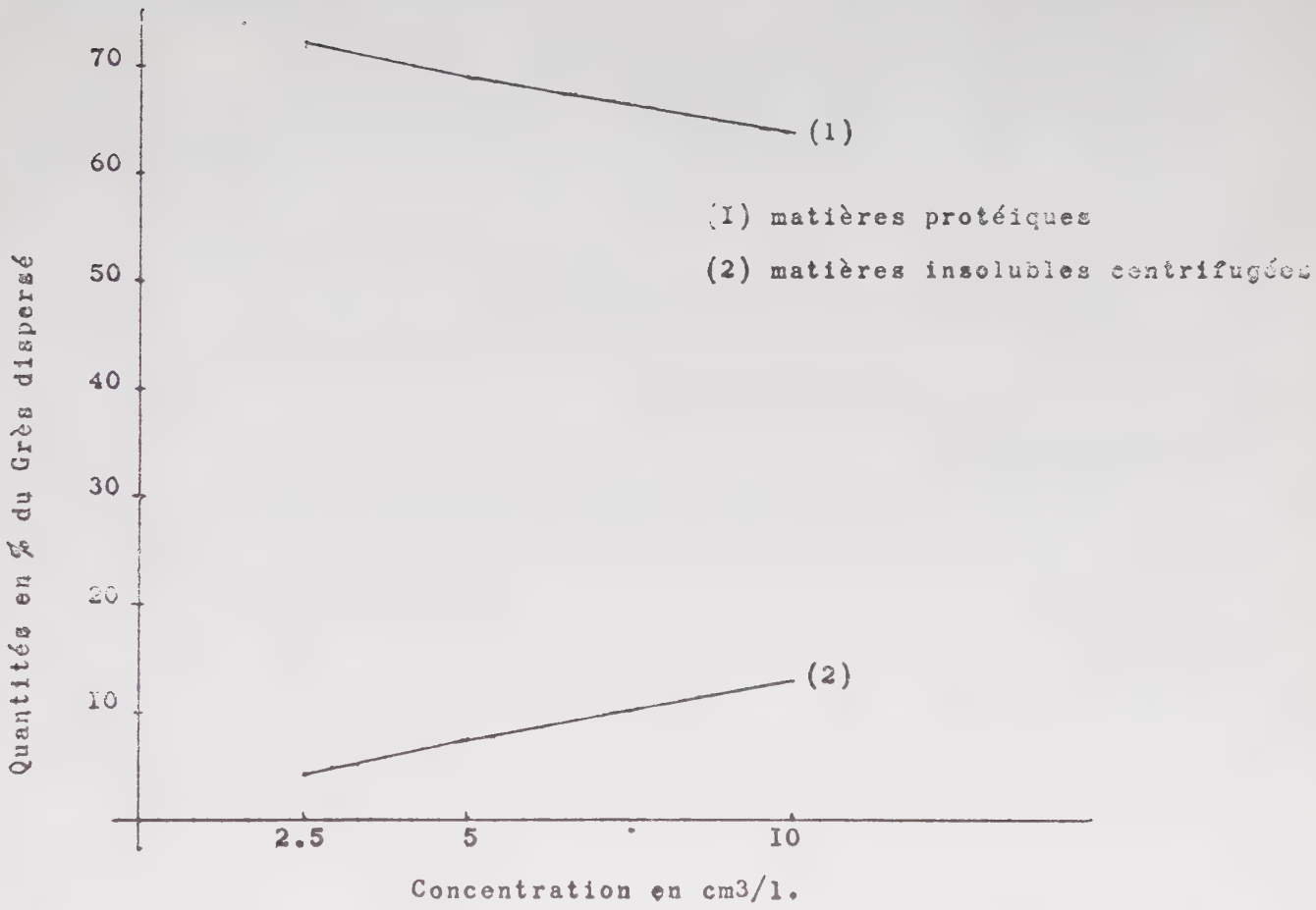
Comme précédemment, les sédimentations ont été opérées, sous la direction du Professeur GAUTHERON, par centrifugation rapide sous une accélération de 20.000 g.

Tableau II - IX

Concentration du bain de décreusage en acide Phosphorique.	Matières protéiques insolubles dans l'acide trichloracétique (en % du grès dispersé)	Matières insolubles séparées par centrifugation (en % du grès dispersé)
2.5 %°	71.7	4.25
5 %°	69.5	8.30
10 %°	61.1	13.20

Graphique II - 5

Matières protéiques et matières insolubles
en % du grès dispersé
en fonction de la concentration en Acide phosphorique



Interprétation des résultats.

Pour faciliter l'examen des résultats correspondant , soit à la neutralisation de l'acide par la soie, soit à la dispersion du grès sous forme de particules insolubles, il est préférable de les rassembler en un seul tableau. Pour que les chiffres qui expriment ces résultats soient comparables entre eux, nous ramènerons tous les résultats à leur valeur en grammes pour 100 grammes de soie grège.

Les résultats exprimés sont les suivants :

Poids de grès dispersé.
Poids de matières restées à l'état protéique.
Poids de matières séparées par sédimentation accélérée
Poids d'acide phosphorique neutralisé.

Ils sont établis en fonction des concentrations en acide : 2,5 - 5 - 10 - 20 cm^3 d'acide (à 75 %) par litre.

Durée de traitement constante de 1 heure.
Température constante de 98°C.

Tableau II -X

Concentration en Acide.	Poids de Grès dispersé	Poids de matières protéiques	Mat. Pr. / Grès %	Poids de matières sédimentées	Mat. Sed. / Mat. Pr. %	Poids d'acide neutralisé	Ac. Neutr. / Grès %
2.5	20.8	14.8	71	0.88	6.03	1.51	6.92
5	24.3	16.8	69.5	2.02	12	3.06	12.60
10	24.7	15.3	62	3.30	21	3.80	15.20
20	24.7	13.4	54	----	----	4.70	18.95

1° - Quantité d'acide neutralisée.

L'examen de ce tableau montre que l'augmentation de la concentration en acide entraine une augmentation de la quantité d'acide neutralisée par la soie. La progression de l'hydrolyse du grès qui est traduite par la diminution des matières restées à l'état protéique, accompagne bien entendu l'augmentation des quantités d'acide neutralisées.

Il nous a paru intéressant de vérifier si une partie notable de l'acide, au lieu de se fixer sur le grès, se fixait sur la fibroïne, ce qui aurait indiqué une dégradation de celle-ci.

Nous avons donc fait procéder, par un laboratoire disposant de l'outillage approprié, à des dosages spectro-photométriques des quantités de phosphore fixées sur la fibroïne après décreusage de 1 heure à 98°C, dans des solutions d'acide phosphorique à 2,5 - 5 - 10 et 20 %°.

Les résultats ont été les suivants :

En sol. à	2,5%°	(pH=2)	Phosphore fixé :	0,0144%	soit H_3PO_4 :	0.0455%
" "	5 %°	(pH=1.8)	" "	0.0147%	" "	0.0465%
" "	10 %°	(pH=1.6)	" "	0.0147%	" "	0.0465%
" "	20 %°	(pH=1.4)	" "	0.0158%	" "	0.0489%

Ces chiffres sont extrêmement faibles et, chose surprenante, très inférieurs à ceux qui ont été déterminés par HARRIS (26). Celui-ci, pour se mettre à l'abri de toute hydrolyse, opérait à la température de 0° et prolongeait la durée de contact pendant 24 h.

Pour la gamme des pH correspondant à ceux des solutions d'acide phosphorique que nous avons utilisées, ses déterminations ont été les suivantes :

à pH 3	:0,09	m.eq/g	soit en grammes de	H_3PO_4	pour 100 g de	soie :	0.3
à pH 1.8	:0,095	"	"	"	"	"	0.31
à pH 1.6	:0.100	"	"	"	"	"	0.32
à pH 1.4	:0.120	"	"	"	"	"	0.39

Ces quantités sont environ 8 fois plus fortes que celles trouvées par dosage sur la fibroïne provenant de la soie décreusée en solution d'acide phosphorique.

Comme il est peu probable que pendant le décreusage les groupements basiques libres de la fibroïne n'aient pas été neutralisés au contact de l'acide, on est amené à supposer que la combinaison formée était instable, et que l'acide a été remis en liberté sous l'influence de la chaleur.

On peut aussi en déduire que, s'il y a eu attaque de la fibroïne, celle-ci a été très faible. C'est ce que montrent les tests dynamométriques ou chimiques. Cependant, pour une concentration de 20 %°, les mesures de la fluidité de la fibroïne montrent un début incontestable de dégradation. Puisque les quantités d'acide qui sont intervenues pour provoquer l'hydrolyse correspondante ne se retrouvent pas dans la fibre, il faut bien en conclure que les produits de cette hydrolyse se sont au fur et à mesure de leur apparition dissous dans le bain, ce qui est confirmé par la perte de poids (0.25 %) constatée.

Les dosages d'acide neutralisé en fonction de la durée de contact, donnent pour les trois concentrations essayées et pour les durées de 5 - 10 - 15 - 20 et 60 mn des résultats concordants, mais qui nous ont surpris. En effet, ces quantités atteignent leur valeur maxima soit après 5 mn, soit après 10 mn de contact, puis diminuent ensuite à mesure que cette durée augmente. Il semble que l'acide est remis en liberté, ainsi qu'il apparaissait déjà précédemment.

En examinant le tableau II-VIII, on voit que pour une durée de contact de 5 mn seulement, l'élévation de température facilite la neutralisation de l'acide.

Quoiqu'il en soit, il nous parait nécessaire d'être extrêmement prudent en ce qui concerne les conclusions que l'on peut tirer des essais effectués. Les conditions qui régissent les équilibres responsables de ces neutralisations d'acide sont complexes. Une étude spéciale aurait été nécessaire pour arriver à les préciser, mais nous n'avons pas eu la possibilité de l'entreprendre.

2° - Quantités de matières insolubles en suspension.

L'examen du tableau II-X, montre immédiatement la différence qui existe à ce point de vue entre l'action de l'eau surchauffée, et celle des solutions acides.

Dans le premier cas, il y avait un parallélisme satisfaisant entre les quantités de matières ayant conservé le caractère protéique, et les quantités de matières insolubles en suspension dans le bain.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire en solution acide, non seulement ce parallélisme a disparu, mais les rapports se sont inversés. On constate en effet, que l'augmentation de la concentration entraine une rapide diminution des substances protéiques et une augmentation importante des matières insolubles sédimentables. Les quantités de ces dernières sont sensiblement proportionnelles aux concentrations en acide. Il est vraisemblable qu'il y a précipitation par l'acide d'une partie des matières protéiques qui seraient solubles en milieu neutre.

Cette constatation, confirme l'observation faite à propos du décreusage, sur les difficultés pratiques d'élimination des résidus insolubles du grès dispersé.

-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE III

Etude des modifications subies par la fibroïne au cours du décreusage en milieu acide

1° - Les Tests physiques :

A - Aspect de la fibre sous grossissement (x 300)

1° - en fonction de la concentration.
pour une température de 98° C et une durée de 1 h.

à 2.5 %° la fibroïne est intacte, mais des particules de grès restent visibles.
à 5 %° la fibroïne est bien dépouillée et intacte.
à 10 %° quelques rares fibrilles sont visibles.
à 20 %° le nombre de fibrilles détachées a nettement augmenté, mais reste faible.

2° - en fonction de la durée - de 5 à 60 minutes.
pour une température constante de 98°C et
trois concentrations différentes : 2,5 - 5 - 10 %°
Ce n'est qu'à partir de la concentration de 10 %°, et une durée de 60 mn que quelques fibrilles détachées sont visibles.

3° - en fonction de la température.
La dégradation de la fibroïne étant inévitable pour des températures supérieures à 130°C, les essais à haute température n'ont été réalisés que de 100 à 130°C, pour la concentration de 2,5 %° et une durée de 5 mn.
Dans ces conditions, il n'y avait pas de changement dans l'aspect de la fibre.

B - Pertes de poids et baisses de titre.

Les pertes de poids dues à l'élimination du grès par le décreusage en milieu acide, et les variations de titre qui en sont la conséquence, sont réunies dans les tableaux ci-après.

1° - en fonction de la durée et de la concentration à la température de 100°C.

Tableau II-XI

Durée de décreusage (mn)	Concentration 2,5 %°		Concentration 5 %°		Concentration 10 %°	
	Perte de poids %	Nouveau Titre (deniers)	Perte de poids %	Nouveau Titre (deniers)	Perte de poids %	Nouveau Titre (deniers)
5	10.8	37.5	14.5	36	18	34.4
10	15.5	35.5	21.0	33.2	21.5	33
15	17	34.9	22.5	32.6	23.0	32.4
20	19	34.0	24.0	31.9	24.6	31.6
60	22	32.8	24.3	31.8	24.7	31.5
Valeurs de référence	(Teneur en grès : 24,50 % (Titre (Soie grège 42 deniers (Après décreusage classique : 31,7					

2° - en fonction de la température pour une concentration de 2,5 %° et une durée de 5 mn.

Tableau II-XII

Température de décreusage (°C)	Perte de Poids %	Nouveau Titre (deniers)
98	10.8	37.5
110	22.5	32.6
120	24.6	31.6
130	25.1	31.4
Valeurs de référence	(Teneur en grès : 24,50 % (Titre (Soie grège : 42 deniers (Après décreusage : 31,7	

C - Modifications des propriétés dynamométriques.

Les mesures concernant les propriétés dynamométriques modifiées par le décreusage en milieu d'acide phosphorique ont été effectuées sur des fils de soie ayant fait l'objet des essais suivants :

1° - Influence de la concentration pour une température constante de 98°C, et une durée constante de 1 heure.

2° - Influence de la durée et de la température pour une concentration constante de 2,5 %°.

Les résultats sont rassemblée dans les tableaux ci-après :

Propriétés dynamométriques en fonction de la concentration en acide, à la température de 98°C, pour une durée de 1 heure.

Tableau II-XIII

Concentration du bain de décreusage (Vol. %°)	Charge de rupture (g)	Allongement de rupture (%)	Coordonnées du point d'inflexion	
			Force (g)	Allongement (%)
2.5	166	20.1	59	1.80
5	157	18.9	54.5	1.62
10	140	18.9	55	1.10
20	140	18.1	55	1.30
	Valeurs de référence			
Soie décreusée normalement	144	16.7	43	1.57

Propriétés dynamométriques exprimées en fonction des charges par unité de surface

Tableau N° II-XIV

Concentration du bain de décreusage (Val. %°)	Ténacité de rupture (g)	Ténacité spécifique utile (g)	Coef. de charge utile	Coef. allong^t. utile	Coef. allong^t élast.	Coef. Al. El. spécifique %	Module YOUNG au Y. P. g/denier
2.5	5.05	1.8	0.356	0.090	0.0304	0.99	112
5	4.95	1.71	0.346	0.085	0.0297	0.94	105
10	4.42	1.74	0.394	0.058	0.0200	0.63	158
20	4.45	1.74	0.391	0.072	0.0236	0.74	134
Valeurs de référence							
Soie décreusée normalement	4.50	1.36	0.302	0.094	0.0364	1.15	87

Cycles d'Hystérésis

sous une charge uniforme de 2 g/denier, puis retour à zéro.
(Durée 1 h - Température 98°C)

Tableau N° II-XV

Concentration du bain de décreusage	Allongement %	Allongement résiduel %	Reprise élastique. %
2.5	2.50	0.3	88
5	4.00	1.7	58
10	3.80	1.6	58
20	3.10	0.8	74
Valeurs de référence			
Soie décreusée normalement	4.25	1.78	60

Propriétés dynamométriques en fonction de la durée
et de la température, pour une concentration constante de 2,5%°

Tableau II-XVI

Température (°C)	Durée (Minute)	Charge de rupture (g)	Allongement de rupture %	Coordonnées du point d'inflexion	
				Force (g)	Allongement %
110	2 1/2	145	17.1	51	1.8
	5	149	19.7	51	1.8
120	2 1/2	148	18.7	45	1.4
	5	143	19.3	42.5	1.2
	Valeurs de référence				
Soie décreusée normalement		144	16.7	43	1.57

Propriétés dynamométriques exprimées en fonction
des charges par unité de surface

Tableau N° II-XVII

Température (°C)	Durée (minute)	TENACITE de rupture (g)	TENACITE spécifique utile (g)	Coefficient de charge utile	Coefficient Allongem^{t}. utile	Coefficient Allongem^{t}. élastique	Coefficient Al. El. spécifique %	Module YOUNG au Y.P. (g/denier)
110	2 1/2	4.55	1.55	0.340	0.105	0.0354	1.16	86
	5	4.70	1.57	0.334	0.094	0.0354	1.12	87
120	2 1/2	4.70	1.42	0.320	0.075	0.0311	0.98	101
	5	4.52	1.34	0.296	0.062	0.0283	0.92	112
		Valeurs de référence						
Soie décreusée normalement		4.50	1.36	0.302	0.094	0.0364	1.15	87

Cycles d'Hysteresis
sous une charge uniforme de 2 g/denier puis retour à zéro.

Tableau N° II-XVIII

Température (°C)	Durée (mn)	Allongement %	Allongement résiduel %	Reprise élastique. %
110	2.5	4.70	1.82	61
	5	4.75	1.92	59.5
120	2.5	4.40	1.75	60
	5	5	1.90	62
Valeurs de référence				
Soie décreusée normalement		4.25	1.78	60

Examen et discussion des résultats.

L'ensemble des tests physiques, qu'il s'agisse de l'aspect de la fibre ou de ses propriétés dynamométriques, indique que, dans les limites des essais effectués, le décreusage en milieu d'acide phosphorique n'a pas sur la fibroïne d'action véritablement nocive.

La fibre ne subit aucune modification de son aspect extérieur et, ses qualités dynamométriques sont égales ou légèrement supérieures à celles que l'on observe après le décreusage classique en bain de savon de pulpe d'olive.

En particulier, sa ténacité et son élasticité sont intactes lorsque la concentration en acide est inférieure à 10 gr. par litre, pour une durée de 1 heure, à la température de 98°C. Ces mêmes résultats se vérifient pour des températures de 110 et 120°C, à la concentration de 3 g par litre et pour des durées de 5 minutes.

La détermination des seuils d'agressivité des solutions acides vis-à vis de la fibroïne permettra en fin de chapitre d'apporter à ce sujet des précisions supplémentaires.

On peut, en tous cas, conclure que le décreusage en milieu acide est réalisable sans risque pour la soie, à la température de 98°C, avec des concentrations de 6 à 8 g d'acide phosphorique par litre et avec des durées comparables à celles utilisées pour les décreusages classiques. Il faut toutefois, faire des réserves en ce qui concerne les facilités de nettoyage des fils et d'élimination des résidus d'hydrolyse du grès. Il est certain que le décreusage au savon apporte à ce point de vue des avantages difficilement remplaçables.

2° - Les tests chimiques :

Les valeurs mesurées pour les tests chimiques sur les échantillons de soie ayant subi les différents décreusages en bains acides sont rassemblées dans les tableaux ci-après.

Décreusage en Acide phosphorique à la température de 97-98°C en fonction de la concentration

Tableau N° II-XIX

Concentration en cm^3/litre	Fluidité (poises réciproques)	Perte à la soudè %	Test de HARRIS millimol/g
2.5	6.3	4.92	0.620
5	7.7	2.27	0.430
10	10.7	3.30	0.495
20	14.3	2.80	0.830
Soie décreusée normalement	Valeurs de référence		
	5 à 8	2.28	0.628

Décreusage en H_3PO_4, à la concentration de 2,5 %° en fonction de la durée et de la température

Tableau N° II-XX

Température (°C)	Durée (mn)	Fluidité (poises réciproques)	Perte à la soude %	Test de HARRIS millimol/g
110	2.5	6.7	1.69	0.680
	5	7.4	1.28	0.602
120	2.5	6.6	0.57	0.626
	5	7.7	0.83	0.664
Soie décreusée normalement		Valeurs de référence		
		5 à 8	2.28	0.628

Examen des résultats

Des trois tests chimiques dont les valeurs ont été déterminées, seule la fluidité a fourni des indications utiles.

Pour le test de HARRIS et la perte à la soude, l'interprétation des résultats est très difficile, le sens des variations observées ne concordant pas toujours avec celui des dégradations subies par la fibroïne.

En revanche, les variations de la fluidité sont toujours orientées comme les dégradations et on peut considérer qu'elles en donnent une image très fidèle.

Il faut cependant faire une réserve en ce qui concerne les valeurs numériques observées. En effet, la sensibilité de ce test est telle que la fluidité augmente très rapidement alors que les dégradations de la fibroïne sont très faibles, et il faut moins considérer, dans une série d'essais, les valeurs absolues que les variations de ces valeurs d'un essai à l'autre.

Autrement dit, il faut toujours prendre pour base de comparaison la fluidité de la fibroïne non dégradée mesurée pour chaque série d'essais dans des conditions absolument identiques à celles qui sont utilisées pour cette même série.

3° - Test par teinture au picro-carmin.

L'application de ce test aux essais de décreusage en acide phosphorique s'est révélée très décevante. Tous les échantillons se sont teints en nuance plus ou moins irrégulièrement teintée d'orange. Il n'a pas été possible, d'en tirer un résultat valable. Il est probable, que le traitement acide et la très légère fixation de celui-ci sur la fibre, a modifié l'affinité de celle-ci pour les deux colorants en présence, et détruit au moins partiellement l'effet sélectif qui existait vis-à-vis de la fibroïne intacte d'une part, et la fibroïne plus ou moins dégradée d'autre part.

-=-=-=-=-=-=-

4° - Détermination des seuils d'agressivité.

Pour déterminer aussi exactement que possible les limites des possibilités d'emploi des solutions acides en fonction des concentrations,des températures et des durées, nous avons complété les renseignements fournis par les essais de décreusage précédents, en soumettant des échantillons de soie normalement décreusée à une série d'essais plus prolongés. Nous avons utilisé une durée de contact uniforme de 2 heures, avec des concentrations de 2, 5 - 5 et 10 %° et des températures de 98 - 110 - 120°C.

Pour chacun de ces essais, nous avons déterminé les valeurs des différents tests physiques et chimiques.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Tableau II-XXI pour les traitements sur soie grège.

Tableau II-XXII pour les traitements sur fibroïne

Graphique II-6 et II-7.

SEUILS D'AGRESSIVITE
POUR LES TRAITEMENTS SUR SOIE GREGE
TESTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Tableau N° II-XXI

Nature du traitement.	Aspect sous microscope	Pertes de poids de la fibroïne %	Ténacité de rupture (g)	Allongement de rupture %	Ténacité spécifique utile (g)	Fluidité (poises réciproques)
98°C- 2.5 %° - 60 mn	Particules de grès	0	5.05	20.1	1.80	6.3
- 5 - -	Quelques particules de grès	0	4.95	18.9	1.71	7.7
- 10 - -	Fibres lisses transparentes	0.25	4.42	18.9	1.74	10.7
- 20 - -	Très rares fibrilles	0.25	4.45	18.1	1.74	14.3
110°C- 2.5 %° -2,5mn	Fibres lisses transparentes	0	4.55	17.1	1.55	6.7
- - -5 mn	- - -	0	4.70	19.7	1.57	7.4
120°C- 2.5 %° -2,5mn	- - -	0	4.70	18.7	1.42	6.6
- - -5 mn	- - -	0	4.52	19.3	1.34	7.7
	Valeurs de référence					
Soie décreusée normalement	Lisse-transparent pas de fibrilles	0	4.50	16.7	1.36	5 à 8

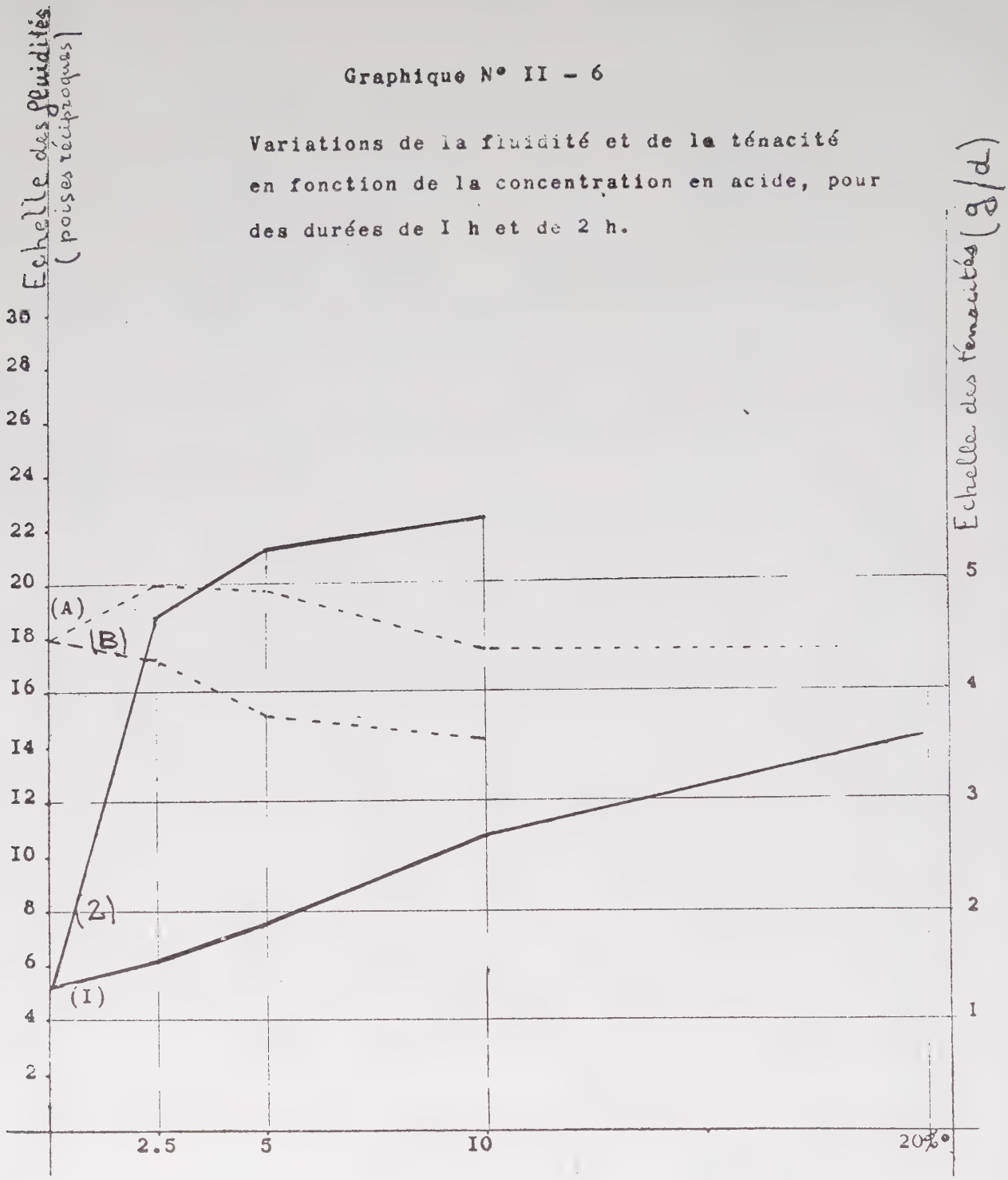
SEUILS D'AGRESSIVITE
POUR LES TRAITEMENTS SUR FIBROINE (soie décreusée normalement)
TESTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Tableau II-XXII

Nature du traitement	Aspect sous microscope	Pertes de poids de la fibroïne %	Ténacité de rupture (g)	Allongement de rupture %	Ténacité spécifique utile (g)	Fluidité (poises réciproques)
98°C 2.5 %° 2 h	Fibres lisses transparentes	0.20	4.45	14.5	1.65	18.9
- 5 -	- - -	0.40	3.82	13.5	1.35	21.4
- 10 -	très rares fibrilles	0.40	3.60	13.7	1.36	22.5
110°C 2.5%° 2 h	Eclatements,fibrilles	1.90	3.68	14.6	1.26	24
120°C - -	Eclatements,nombreux fibrilles	4.45	2.94	13.6	1.10	30
	Valeurs de référence					
Soie décreusée non traitée	Fibres lisses transparentes pas de fibrilles	0	4.50	16.7	1.36	5 à 8

Graphique N° II - 6

Variations de la fluidité et de la ténacité en fonction de la concentration en acide, pour des durées de I h et de 2 h.

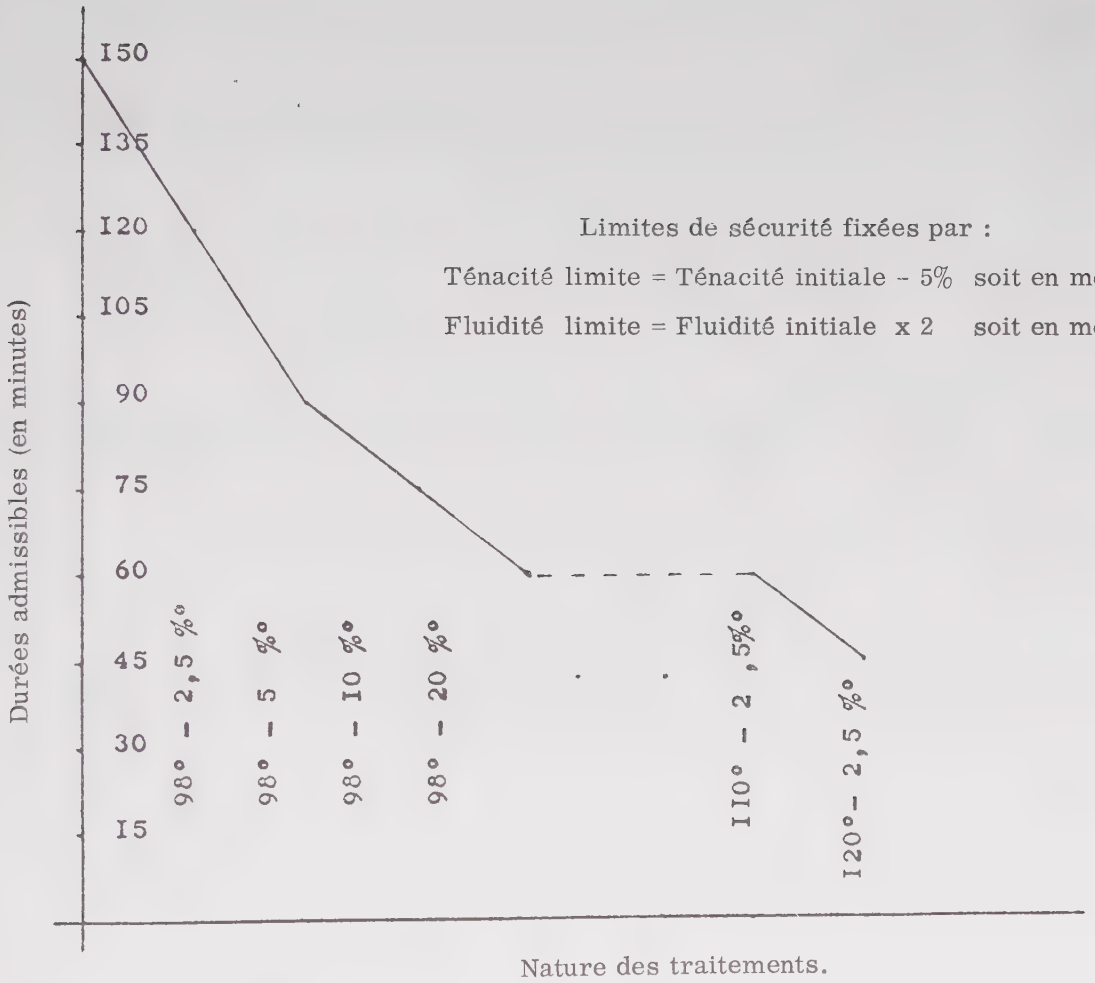


——— Fluidité - (I) durée I h température 98°
(2) durée 2 h -

- - - Ténacité - (A) durée I h température 98°
(B) durée 2 h -

Graphique N° II - 7

Limites de sécurité des durées de traitement en fonction des concentrations et des températures.



Conclusions

L'examen des tableaux II-XXI et II-XXII, montre que les indications les plus utiles pour la détermination des seuils d'agressivité sont fournies par deux tests physiques :

- Perte de poids de la fibroïne et Ténacité de rupture,

et par un test chimique :

- la fluidité HOWITT.

Pour chacun des trois paramètres utilisés - Concentration, Durée et Température - il est évident que la valeur maxima admissible sans risque pour chacun d'eux est fonction de la valeur adoptée pour les deux autres.

A 98°C et 1 h de contact, la concentration limite est de 20 %°
" 2 h " " " 2,5 %°
A 110°C et 1 h de contact, la concentration limite est de 2,5 %°
A 120°C la durée limite est de 45 mn pour une concentration de 2,5 %°.

Pour pouvoir atteindre des durées de contact de l'ordre de 2 heures, il ne faut pas dépasser la concentration de 2,5 %°, et la température de 98°C.

-=-=-=-=-=-=-=-

LE DECREUSAGE EN MILIEU ALCALIN

GENERALITES

Industriellement, le décreusage de la soie naturelle par l'action de solutions bouillantes de sels alcalins n'est pas pratiqué. Les dangers de détérioration de la fibroïne par de tels bains sont considérés (non sans raison), comme étant beaucoup trop grands pour qu'il soit possible d'utiliser ceux-ci.

Cependant, l'alcalinité joue, dans le décreusage classique en bain de savon, un rôle essentiel.

Il était donc indispensable de préciser le mécanisme de son action dans la dispersion du grès, et de déterminer les limites de concentration, de température et de durée à l'intérieur desquelles il est possible de mettre à profit son influence favorable.

Industriellement, pour amener l'alcalinité des bains de savon à la valeur souhaitée, il est fait appel à l'un ou à l'autre de trois sels alcalins d'usage courant, qui sont : Na_2CO_3 - K_2CO_3 - et Na_3PO_4.

Selon les utilisateurs, les avis diffèrent touchant les avantages ou les inconvénients présentés par l'un ou par l'autre de ces trois sels.

Dans l'étude qui suit, nous avons essayé de départager ces différentes opinions en mesurant pour chacun des produits en cause, d'une part son influence sur l'intensité du décreusage, et d'autre part les limites de son action agressive.

CHAPITRE I

LES RESULTATS DU DECREUSAGE

A - En fonction du sel alcalin utilisé.

Nous avons comparé dans des conditions identiques de concentration, de durée et de température, les proportions de grès dispersé, par rapport au grès total des échantillons traités, en utilisant successivement : Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_3PO_4.

Les valeurs choisies pour la concentration, la durée et la température étaient respectivement de :

1 %° - 15 minutes - 98°C.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III-I.

Tableau III-I

Réactif utilisé	Conc. (g/l)	Durée (mn)	Température (°C)	pH		Grès dispersé	
				avant	après	% Soie	% Grès
Na_2CO_3	I	15	98	10.45	10.18	24.5	96
K_2CO_3	id	id	id	10.50	10.20	24.4	95.7
Na_3PO_4	id	id	id	10.60	9.70	23.	90.2
Valeurs de référence Décreusage classique				10.	9.70	25.5	100.

Observation : Les concentrations indiquées sont mesurées en produits du commerce : Na_2CO_3 et K_2CO_3 anhydres, Na_3PO_4 cristallisé.

Interprétation des résultats.

L'examen du tableau III-I, montre que Na_2CO_3 et K_2CO_3, ont, vis-à-vis du grès, un pouvoir de dispersion tout-à-fait comparable, et que Na_3PO_4, donne des résultats légèrement inférieurs. Cette différence est liée à la décroissance du pH des solutions de phosphate trisodique sous l'action des fonctions acides des composants du grès, décroissance qui est plus rapide pour le phosphate trisodique que pour les carbonates alcalins.

B - En fonction des concentrations et des durées.

Pour simplifier la présentation, nous avons, comme précédemment, effectué les essais nécessaires, en fonction du temps, c'est-à-dire pour des durées de 5 - 10 - 30 minutes, et pour trois concentrations différentes des sels alcalins étudiés.

Les résultats obtenus seront présentés dans l'ordre suivant :

1° - Tableau III - II : Les résultats fournis par Na_2CO_3, en fonction du temps, pour les concentrations de 1 - 2 - 5 %°.

II° - Tableau III - III : Les résultats fournis par K_2CO_3, en fonction du temps, pour les concentrations de 2 - 5 - 10 %°.

III°- Tableau III - IV : Les résultats fournis par Na_3PO_4; 12 aq. en fonction du temps pour les concentrations de 2 - 5 - 10 %°.

Les résultats rassemblés dans les 3 tableaux sont trop voisins les uns des autres pour qu'il soit utile de les représenter tous graphiquement.

Cette représentation est faite uniquement pour Na_2CO_3, à l'aide de deux graphiques : III - 1 : en fonction de la concentration
III - 2 : en fonction de la durée.

Tableau N° III-II (Na_2CO_3)

Température 98°	Concentration 1 %° pH : 10,43		Concentration 2 %° pH : 10,70		Concentration 5 %° pH : 10,95	
Durée du décreusage (en minutes)	Pertes de poids		Pertes de poids		Pertes de poids	
	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès
5	21.	81	24.8	97	25.1	98.5
10	24.1	94	24.8	97	25.4	99.8
15	24.5	96	25.6	101	25.7	101
30	25.	98	25.6	101	26	102

Valeurs de référence

Décreusage normal - perte de poids : en % de la soie : 25.5
en % du grès : 100.

Tableau N° III - III (K_2CO_3)

Température 98°	Concentration 2,5%° pH : 10.55		Concentration 5 %° pH : 10.90		Concentration 10%° pH : 11.15	
Durée du décreusage (en minutes)	Pertes de poids		Pertes de poids		Pertes de poids	
	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès
5	24.8	97	24.8	97.5	25.1	98.5
10	25.0	98	25.5	100	25.3	99.5
15	25.6	100.5	25.6	101	25.6	101
20	25.5	100	25.6	101	26.6	104
30	25.5	100	26	102	26.6	104

Valeur de référence

Décreusage normal - perte de poids : en % de la soie : 25.5
en % du grès : 100

Tableau N° III - IV (Na_3PO_4, 12 aq)

Température 98°	Concentration 2,5%° pH : 11,10		Concentration 5 %° pH : 11.30		Concentration 10 %° pH : 11.50	
Durée du décreusage (en minutes)	Pertes de poids		Pertes de poids		Pertes de poids	
	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès
5	23.8	93.5	24.8	97	24.8	97
10	24.4	95.5	24.9	98	25.6	101
15	24.4	95.5	25.5	100	25.6	101
20	25.5	100	25.5	100	25.6	101
30	25.5	100	25.7	101	26.1	102

Valeur de référence

Décreusage normal - perte de poids : en % de la soie : 25,5
en % du grès : 100

Interprétation des résultats.

Les trois tableaux et les deux graphiques, montrent l'accroissement du décreusage en fonction de la concentration et de la durée.

L'allure des courbes correspondantes est bien telle que l'on pouvait l'attendre, et montre que l'intensité du décreusage augmente avec la concentration d'une part, et avec la durée d'autre part.

Il en ressort également que le décreusage est complet en 10 minutes pour une concentration minima de 5 g par litre, en Na_2CO_3 ou en K_2CO_3, et qu'à la même concentration en Na_3PO_4, 12 aq, une durée minima de 15mn est nécessaire pour arriver au même résultat.

C - en fonction des températures.

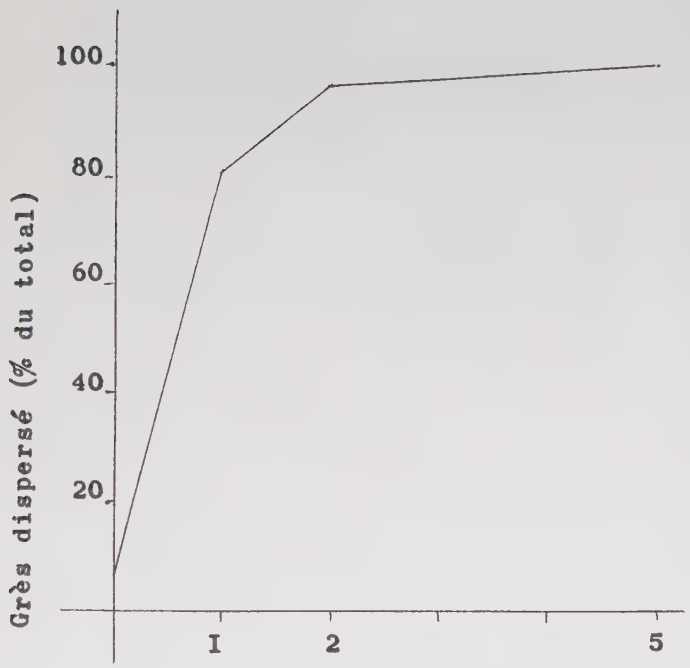
Les essais ont été faits en utilisant du Na_2CO_3 à la concentration de 1 %°, la durée de traitement étant de 15 minutes. Les températures utilisées ont été de 98 - 105 - 110 - 115°. Les températures supérieures à 115° n'ont pas été étudiées, les risques d'agressivité étant, à partir de ce seuil, trop importants. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III - V et représentés par le graphique III - 3.

Tableau N° III - V

Réactif utilisé	Conc^{on} (g/l)	Durée (mn)	Température °C	Grès dispersé		Pertes de fibroïne %
				% soie	% grès	
Na_2CO_3	I	15	98	24.5	96	0
id	id	id	105	24.9	98	0
id	id	id	110	25.5	100	0
id	id	id	115	25.7	101	0.25
Décreusage classique savon	10	Valeurs de référence 90	98	25.5	100	0

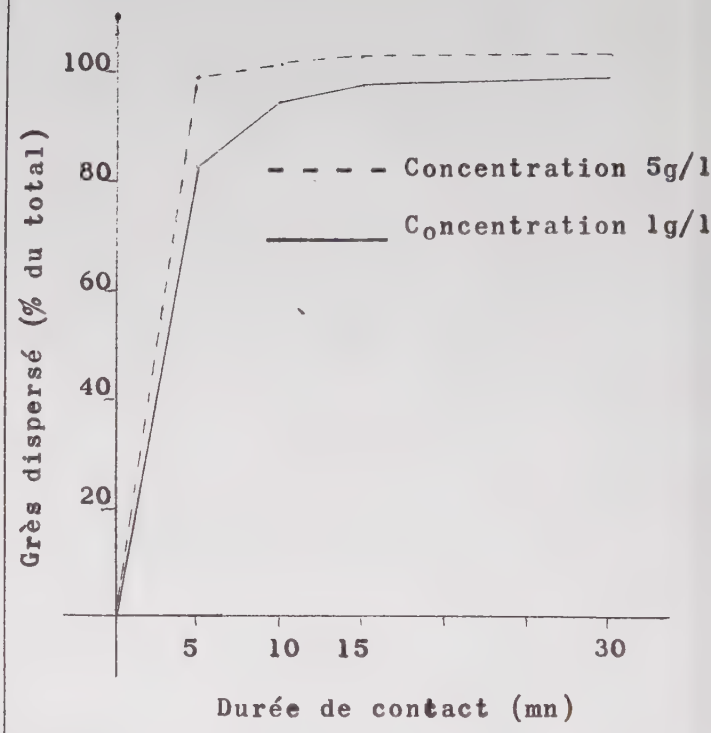
III - I - CONCENTRATION

(Durée constante 5 mn)
(Température : 98°)



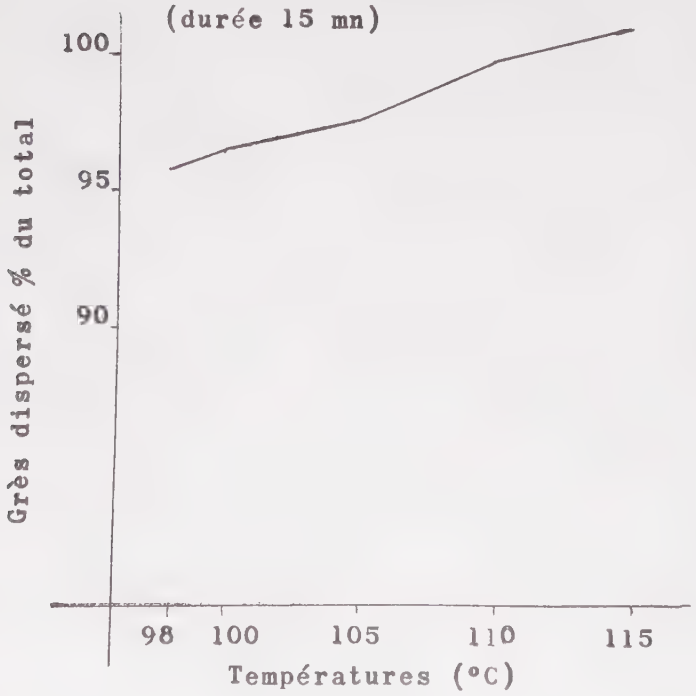
III - 2 - DUREE

(Température constante 98°)



III - 3 - TEMPERATURE

(concentration constante I g/l)
(durée 15 mn)



Interprétation des résultats.

L'augmentation de la température agit dans le même sens que l'augmentation de la concentration ou de la durée.

A partir de 115°,pour 15mn de contact, on constate un début de dégradation de la fibroïne, traduit par une perte de poids mesurable.

En milieu alcalin, l'utilisation de températures supérieures à 100° est donc absolument proscrite pour le traitement de la soie naturelle.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE II

LE MECANISME DU DECREUSAGE

A - Etude de l'hydrolyse du grès.

Les examens et analyses nécessaires ont été effectués par les soins du Docteur MILLET à Mazamet. Ils ont porté sur trois bains de décreusage au K_2CO_3, de concentration croissante, 2,5 - 5 et 10 %°, à la température de 98° et pour une durée constante de 30 minutes. Le rapport soie/bain était de 1,5 % environ.

Les recherches faites avaient pour but essentiel de déterminer la marche de la dispersion du grès en milieu alcalin, et la progression de son hydrolyse en fonction de la concentration en K_2CO_3.

Les moyens utilisés ont été les suivants :

1° - Détermination de la teneur des bains en séricine dispersée.
Cette détermination a été faite par deux méthodes :

a) dosage d'azote.
b) mesure de la perte de poids de la soie.

Les résultats obtenus par l'une ou l'autre de ces méthodes ont présenté une concordance satisfaisante.

2° - Séparation de la Séricine dispersée en deux groupes :

a) matières entièrement dégradées, solubles dans l'acide trichloracétique.
b) matières moins dégradées, ayant conservé un caractère protéique et, de ce fait, précipitables par l'acide trichloracétique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III - VI.

Tableau N° III - VI

Concentration %°	Matières totales dispersées		Mat. solubles dans Ac. TCA % des mat. totales	Mat. protéiques insolubles % des mat. totales
	% de la soie	% du grès		
2.5	25.5	96	85	15
5	26.4	101	85.7	14.3
10	26.6	102	97.3	2.7
Décreusage classique	26	100	61.8	38.2

Interprétation des résultats.

Il est immédiatement visible que le décreusage alcalin provoque une dispersion du grès beaucoup plus rapide que celle provoquée, à concentration équivalente, par le décreusage en milieu acide.

Cette dispersion rapide, est accompagnée - ou provoquée - par une hydrolyse très importante du grès dispersé. Les chiffres du tableau III - VI expriment cette importance et les quantités de matières dégradées, solubles dans l'acide trichloracétique, calculées en % de la séricine dispersée, expriment le degré d'hydrolyse de celle-ci.

On voit que ce degré d'hydrolyse atteint 97, 3 % lorsque la concentration en Carbonate de potassium atteint 10 grammes par litre.

Il est donc faux de considérer le décreusage alcalin comme étant le résultat d'un simple processus de dissolution.

L'action hydrolysante des bains alcalins ne s'arrête malheureusement pas lorsque la séricine est totalement dispersée, mais elle intéresse alors la fibroïne elle-même. Le poids total des matières dispersées dépasse en effet celui du grès disponible, et indique ainsi un début de dégradation de la soie.

B - Evolution des bains.

Cette évolution est mise en évidence à la fois par une diminution de l'alcalinité, et par l'apparition de particules insolubles en suspension.

1° - Diminution de l'alcalinité.

Nous avons étudié cette diminution en fonction :

1 - de la nature du sel alcalin utilisé : Tableau III-VII
2 - de la concentration : III-VIII
3 - de la température : III-IX
4 - de la durée : III-X

Ces résultats sont représentés par les graphiques III-4 - III-5 - III-6 - III-7 -

Tableau III - VII (Nature de l'alcalin)

Réactif utilisé	Concen^{on} (g/l)	Durée (mn)	Température (°C)	Poids de réactif neutralisé	
				g par 100 g soie.	milli. équivalent par g. soie
Na_2CO_3	1	15	98	1.58	0.415
K_2CO_3	id	id	id	1.73	0.320
Na_3PO_4	id	id	id	1.45	0.270

Tableau III - VIII (concentration)

Réactif utilisé	Concen^{on} (g/l)	Durée (mn)	Température (°C)	Poids de réactif neutralisé	
				g par 100 g soie.	milli. équivalent par g. soie
Na_2CO_3	1	15	98	1.58	0.415
id	2	id	id	2.17	0.570
id	5	id	id	3.44	0.905

Tableau N° III - IX (température)

Réactif utilisé	Conc^{on} (g/l)	Durée (mn)	Température (°C)	Poids de réactif neutralisé	
				g % g soie	milli. équivalent /g soie
Na_2CO_3	1	15	98	1.58	0.415
id	id	id	105	2.45	0.645
id	id	id	110	2.82	0.740
id	id	id	115	3.18	0.838

Tableau N° III - X (durée)

Durée (mn)	Concentration 1 %°		Concentration 2 %°		Concentration 5 %°	
	Poids de réactif neutralisé		Poids de réactif neutralisé		Poids de réactif neutralisé	
	g % g soie	milli. éq. /g soie	g % g soie	milli. éq. /g soie	g % g soie	milli. éq. /g soie
5	1.05	0.276	1.80	0.474	2.80	0.737
10	1.40	0.370	2.00	0.525	3.25	0.855
15	1.58	0.415	2.17	0.570	3.44	0.905
30	2.45	0.645	3.20	0.842	4.10	1.080

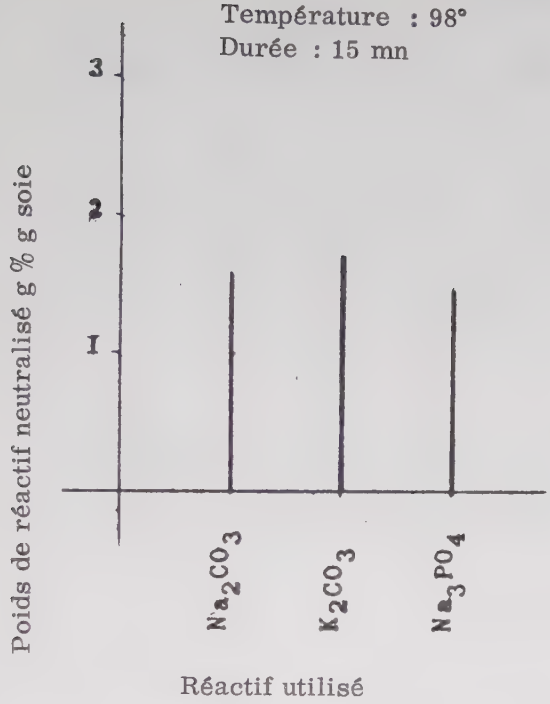
Interprétation des résultats.

1° - en fonction de la matière du sel alcalin.
peu de différences entre eux, avec cependant une légère diminution dans le cas du phosphate trisodique, ce qui n'est pas surprenant étant donné les résultats du décreusage.

2° - en fonction de la concentration , de la température, et de la durée.
Les trois paramètres agissent dans le même sens, ce qui est logique puisque nous avons vu que leur accroissement entrainait un accroissement correspondant de l'hydrolyse du grès.

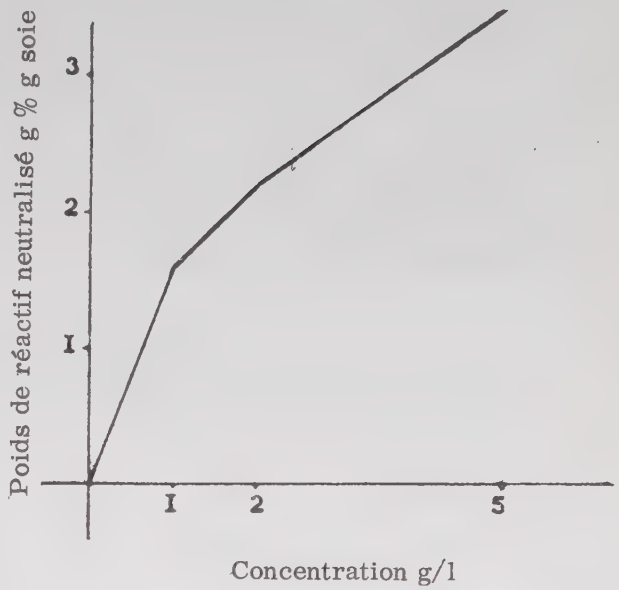
III-4 - REACTIF

Concentration : 1 %°
Température : 98°
Durée : 15 mn



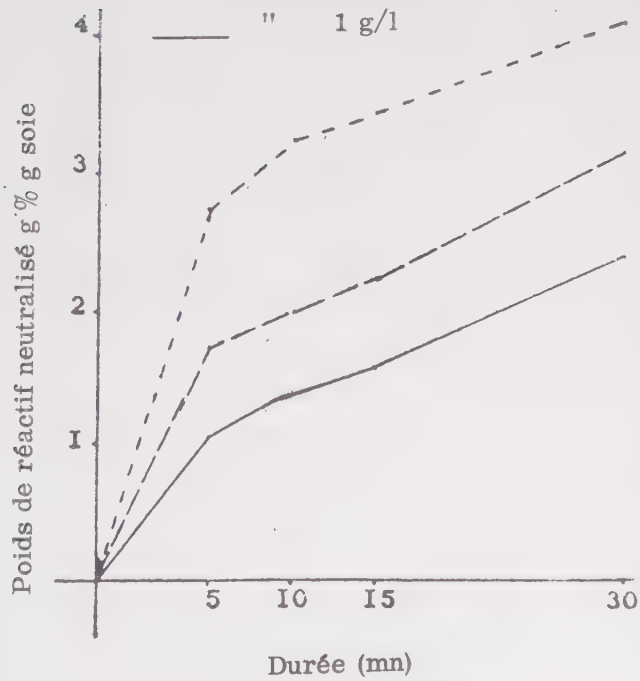
III-5 - CONCENTRATION

Température : 98°
Durée : 15 mn



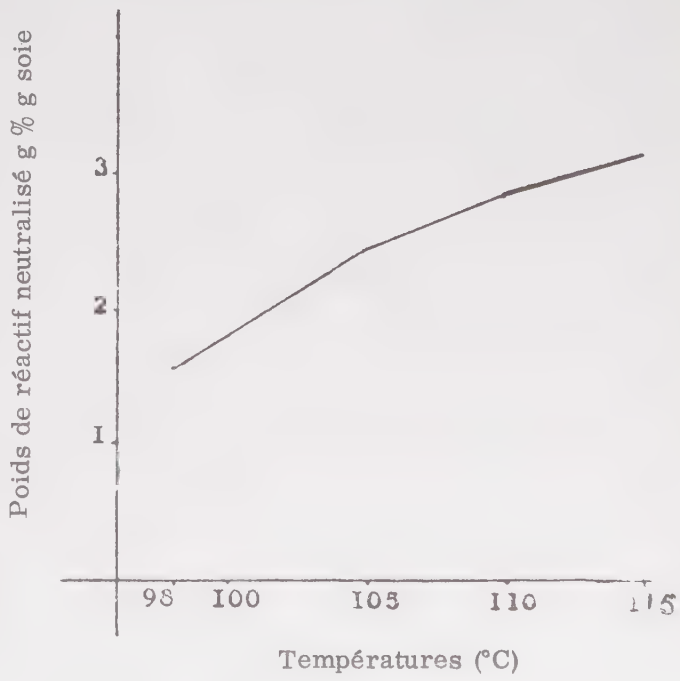
III-6 - DUREE

Température : 98°
----- Conc. 5 g/l
---- " 2 g/l
—— " 1 g/l



III-7 - TEMPERATURE

Concentration : 1 %°
Durée : 15 mn.



3° - Extension au cas des durées prolongées.

Les résultats ci-dessus ne rendent pas compte d'un phénomène remarqué dans la pratique industrielle :

Lorsque des quantités successives de soie sont décreusées dans un même bain de cuite, les quantités de sel alcalin consommées pour chaque opération ne sont pas constantes par rapport au poids de soie traité, mais vont en augmentant pendant les trois ou quatre premières cuites successives. Il semble donc que le grès dispersé continue, après sa dispersion, à neutraliser une certaine quantité de sel alcalin.

Nous avons mesuré cette action en prolongeant la durée de contact bien au delà des limites habituelles, et cela jusqu'à ce que la quantité de réactif neutralisé n'augmente plus. Nous avons procédé par périodes successives de 30 minutes, avec dosage du réactif neutralisé à la fin de chaque période.

La concentration du bain a été fixée à 2 g/l de Na_2CO_3

Le rapport $\frac{\text{Soie}}{\text{Bain}}$ à 10 %°

La température à 98°

Sachant que, dans ces conditions, le décreusage était complet dès la fin de la première période de 30 mn, nous avons à ce moment enlevé du bain la fibroïne soigneusement exprimée. De la sorte, la séricine dispersée restait seule en cause, et les résultats observés traduisaient bien sa seule action. Les résultats observés sont rassemblés dans le tableau III - XI.

Tableau N° III-XI

N° de la période de contact	Durée de chaque période (mn)	Durées cumulées des périodes successives (mn)	pH du bain au début de chaque période.	Quantité de Na_2CO_3 neutralisées en % du poids de grès.	
				pour chaque période	en quantités cumulées
	A - Soie totale présente dans le bain.				
1	30	30	10.80	12.80	12.80
	B - Fibroïne enlevée - grès seul présent -				
2	30	60	10.40	2.28	15.08
3	30	90	10.32	1.10	16.18
4	30	120	10.25	0.43	16.61
5	30	150	10.20	0.00	16.61
6	30	180	10.20	0.00	16.61

Nous voyons ainsi que l'action du grès dispersé sur le Na_2CO_3 se poursuit alors que ce grès se trouve seul présent dans le bain alcalin. D'abord importante au début, cette action s'atténue jusqu'à devenir nulle lorsque la durée totale de contact a atteint deux heures.

Le pH du bain conserve cependant une valeur suffisante pour que celui-ci conserve une possibilité excellente de décreusage vis-à-vis d'un grès neuf.

Il s'est donc établi un équilibre entre les fonctions basiques du sel alcalin, et les fonctions acides des acides aminés, ce qui implique que l'hydrolyse du grès s'est elle-même arrêtée.

4° - Relation entre le degré d'hydrolyse du grès et la quantité de Na_2CO_3 neutralisée.

Le tableau III-VI, montre que, toutes choses égales d'ailleurs, le degré d'hydrolyse atteint par le grès est fonction de la concentration du bain en carbonate alcalin. Est-il possible de déterminer ce degré d'hydrolyse par la mesure de la quantité de sel alcalin neutralisé ?

Nous savons, d'après la composition centésimale du grès, qu'un gramme de celui-ci après hydrolyse complète, peut neutraliser 0,547 g de Na_2CO_3, soit 54,7 % de son poids.

Le tableau III-XI indique qu'après 30 mn de contact la neutralisation de Na_2CO_3 atteint 12,80 % du poids du grès. A ce moment, le degré d'hydrolyse correspondrait donc à $\frac{12.80}{54.7} \times 100 = 23,4\ \%$

Mais les mesures directes des produits hydrolysés, dont les résultats sont rassemblés dans le tableau III-VI, montrent que dans les mêmes conditions, l'hydrolyse du grès est en réalité de 80 % environ.

On peut donc en déduire que les acides aminés mis en liberté, ne sont que partiellement neutralisés, et que la réaction entre eux et le Na_2CO_3, s'arrête à 30 % environ de sa valeur totale.

Il en résulte que si la mesure des variations de l'alcalinité des bains renseigne sur l'allure de l'hydrolyse, elle ne peut pas à elle seule permettre d'en déterminer le degré d'avancement.

-=-=-=-=-=-=-

II° - Etude des matières insolubles en suspension.

La dispersion du grès, sous l'influence de son hydrolyse en milieu alcalin, s'accompagne, comme en milieu acide, d'une solubilisation importante et de la mise en suspension d'un résidu insoluble.

Pour mesurer le poids de ce résidu insoluble, nous avons demandé au Professeur GAUTHERON de soumettre les bains intéressés à l'action d'une centrifugeuse rapide, sous une accélération de 20.000 g. pendant 15 mn à 40°.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux III-XII et III-XIII.

Dans le tableau III-XIII, nous avons fait figurer à la fois les résultats concernant l'hydrolyse du grès et ceux relatifs à la formation des résidus insolubles en suspension.

Les chiffres expriment les résultats obtenus en grammes pour 100 grammes de soie grège.

Ils concernent : le poids de grès dispersé
le poids de matières restées à l'état protéique.
le poids de matières insolubles en suspension.

Ils sont établis pour : trois concentrations : 2,5 - 5 - 10 %°
une durée uniforme de 30 mn
une température constante de 98°.

Tableau N° III - XII

Réactif	Concentration (g/l)	Durée (mn)	Température (°C)	Matières insolubles séparées par centrifugation % du grès dispersé
Na_2CO_3	2.5	30	98	2.8
	5	-	-	2.7
	10	-	-	1.6
Valeurs de référence				
Soie décreusée en bain de savon		60	98	2.5

Tableau N° III - XIII

Réactif Na_2CO_3 - Durée 30 mn - Température 98°

Concentration (g/l)	Poids de grès dispersé	Degré d'hydrolyse du grès dispersé	Poids de matières non dégradées	Matières non dégradées / grès %	Poids de matières sédimentées	Matières sédimentées / matières non dégradées %
2.5	25.5	85	3.8	15	0.73	19.2
5	26.4	85.7	3.7	14.3	0.71	19.2
10	26.6	97.3	0.7	2.7	0.42	60
Valeurs de référence						
Soie décreusée en bain de savon		61.8	9.95	38.2	0.65	6.6

Examen des résultats.

Le tableau III-XII montre qu'il faut atteindre une forte concentration en sel alcalin pour que la quantité de matière dispersée à l'état insoluble diminue de façon importante. Pratiquement ce résultat est décevant.

La présence des particules insolubles apporte en effet une difficulté supplémentaire pour l'élimination du grès des tissus de soie. Il serait donc intéressant de disposer d'un moyen permettant d'en diminuer la formation. Malheureusement, la concentration alcaline qu'il faut atteindre, pour obtenir un résultat valable, correspond à un taux dangereux pour l'intégrité de la fibroïne.

Le tableau III-XIII, quant à lui, donne des renseignements intéressants sur l'état dans lequel se trouvent les matières dispersées sous forme non dégradée.

Elles sont en effet partiellement solubles dans les bains de décreusage, et cette solubilité varie dans de très grandes proportions à mesure que l'hydrolyse du grès s'accentue. Lorsque cette hydrolyse est faible, la quantité de matières dispersées non dégradées est importante, et une très forte proportion d'entre elles (93.3 %) est à l'état dissous.

A mesure que l'hydrolyse progresse, la quantité de matières dispersées non dégradées diminue, mais la proportion de substance insoluble qu'elles renferment augmente.

Enfin, lorsque l'hydrolyse est presque totale, le peu de matières dispersées non dégradées qui subsiste est constitué à 60 % de substance insoluble.

Cette constatation apporte un nouvel argument contre la possibilité de supprimer les particules solides des bains de décreusage.

-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE III

ETUDE DES MODIFICATIONS SUBIES PAR LA FIBROÏNE AU COURS DU DECREUSAGE EN MILIEU ALCALIN

1° - Les tests physiques.

A - Aspect de la fibre sous grossissement (x300)

1° - en fonction de la nature du sel alcalin.

2° - en fonction de la concentration en Na_2CO_3 et de la durée :
Concentrations : 1 - 2 - 5 %°.
Durées 5 - 10 - 15 - 30 minutes.
Dans tous les cas fibres intactes.
Pas de tendance à la fragilité par essai de compression et de frottement.

3° - en fonction de la température
98 - 105 - 110 - 115°C
pour une concentration de 1 %° en Na_2CO_3 et une durée de 15 minutes.

Jusqu'à 110°, fibres intactes, pas de tendance à la fragilité par essai de compression et de frottement.
A 115° apparaissent quelques cassures et quelques débuts de fibrilles en cours de détachement.
A l'essai de compression et de frottement entre lames de verre, apparaissent des cassures et des détachements de fibrilles en plus grand nombre.

4° - en fonction des longues durées avec forte concentration
Durées de 15 - 60 - 120 minutes.
pour une concentration de 5 %° température 98°.

à 15 mn fibres intactes
pas de tendance à la fragilité.

à 60 mn apparition de quelques fibrilles en cours de détachement. Quelques cassures.
A l'essai de frottement et de compression les cassures et les détachements de fibrilles se multiplient,
la fragilité de la fibre apparait.

à 120 mn mêmes manifestations qu'à 60 mn mais accentuées.

Note sur l'essai de fragilité par compression et frottement entre deux lames de verre.

Les échantillons de fibres à examiner sont immergée dans une goutte d'eau entre deux lames porte-objet. Les deux lames sont serrées entre deux doigts, et déplacées l'une contre l'autre, d'un mouvement alternatif pendant 3 à 4 secondes. La préparation est ensuite examinée au microscope sous grossissement de 300 à 900.

La fragilité de la fibre se manifeste par des cassures (croquis (1)), des amorces de rupture (croquis (2)), des amorces de fibrilles détachées (croquis (3)), ou même des éclatements (croquis (4)). p. 167.

L'impression générale que donnent ces examens est que la fibre, comporte en quelque sorte une enveloppe qui a été rendue fragile par le traitement subi, et qui par suite se déchire ou se fend, en laissant apparaitre la structure fibrillaire interne.

L'aspect des accidents ainsi observés justifierait l'opinion traditionnelle des teinturiers de soie, qui attribuent les "blanchissures" au résultat d'une double action : milieu agressif et frottements.

B - Pertes de poids et baisses de titre.

Il est utile de réunir les chiffres exprimant les différentes pertes de poids constatées précédemment et d'en déduire les nouveaux titres qui en sont la conséquence, puisque ces données sont nécessaires pour le calcul des propriétés dynamométriques spécifiques.

Ces valeurs sont les suivantes :

1° - en fonction de la nature du sel alcalin.

DEFORMATIONS PAR FROTTEMENT D'UN BRIN DE FIBROINE

PREALABLEMENT DEGRADEE CHIMIQUEMENT

(x 900)

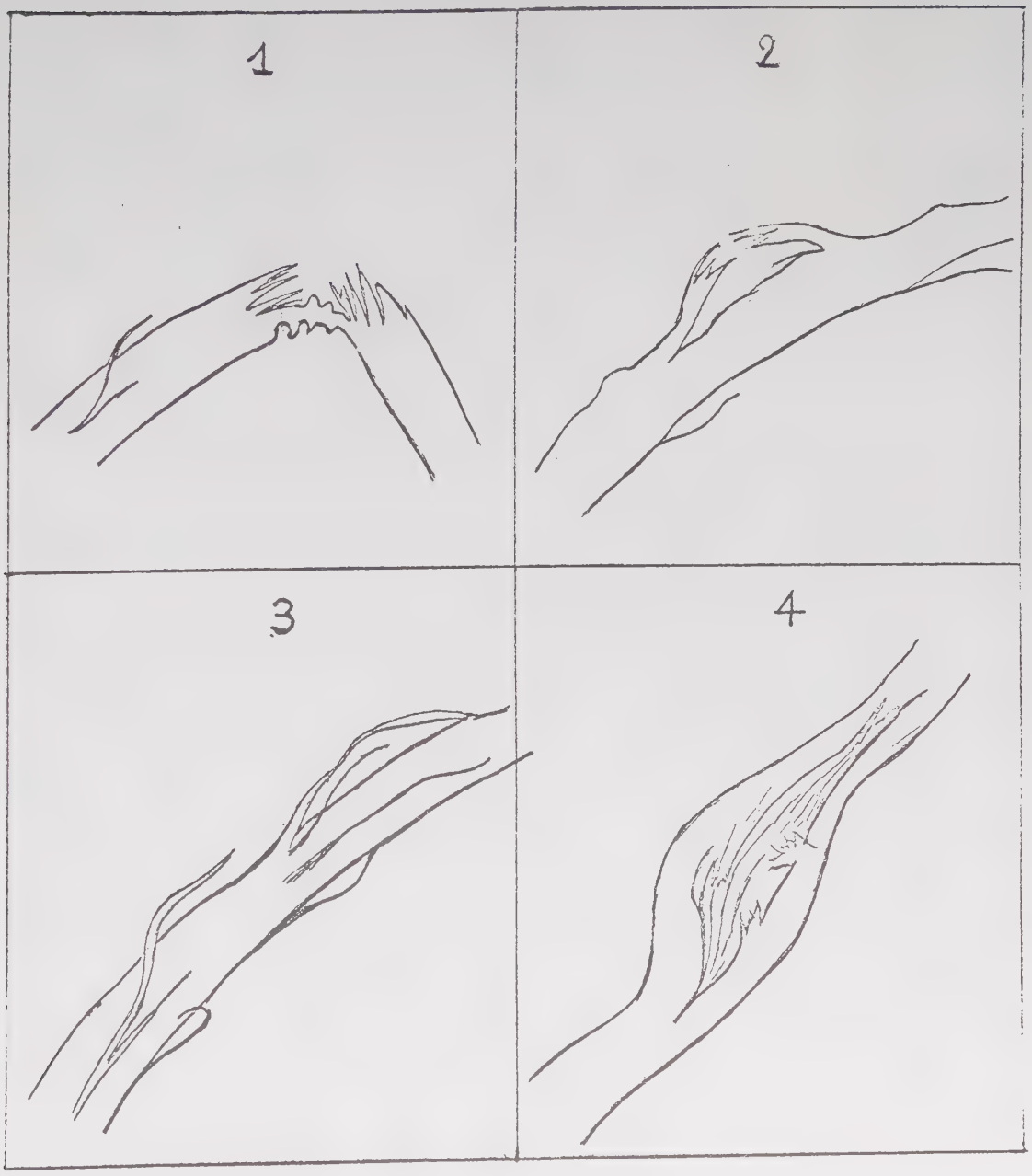


Tableau N° III - XIV-A

Réactif utilisé.	Concentration (g/l)	Durée (mn)	Température (°C)	Perte de poids %	Nouveau titre (deniers)
Na_2CO_3	1	15	98	24.5	31.7
K_2CO_3	-	-	-	24.4	31.8
Na_3PO_4	-	-	-	23.	32.4
Valeurs de référence :			Teneur en grès : 25,5 Titre (Soie grège : 42 deniers (Après décreusage classique:31,3		

2° - en fonction de la durée et de la concentration à la température de 98°.

Tableau N° III - XIV-B

Durée (mn)	Concentration 1 %°		Concentration 2 %°		Concentration 5 %°	
	Perte de poids %	Nouveau titre (deniers)	Perte de poids %	Nouveau titre (deniers)	Perte de poids %	Nouveau titre (deniers)
5	21	33.2	24.8	31.6	25.1	31.5
10	24.1	31.8	24.8	31.6	25.4	31.3
15	24.5	31.7	25.6	31.2	25.7	31.2
30	25.	31.5	25.5	31.3	26	31.
Valeurs de référence :			Teneur en grès : 25,5 Titre (Soie grège : 42 deniers (Après décreusage classique :31,3			

C - Modifications des propriétés dynamométriques.

Les mesures concernant les modifications des propriétés dynamométriques de la fibroïne, sous l'influence du décreusage alcalin, ont fait l'objet des essais suivants :

1° - Influence de la nature du sel alcalin utilisé
2° - Influence de la concentration.
3° - Influence de la température.
4° - Influence de la durée.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-après :

1° - Nature du sel alcalin

Tableau N° III-XV (A)

Concentration : 1 g/l - Température 98° - Durée 15 mn

Réactif utilisé	Charge de rupture (g)	Allongement de rupture %	Coordonnées du point d'Inflexion	
			Force (g)	Allongement %
Na_2CO_3	149	17.5	55	1.80
K_2CO_3	155	18.7	57.5	2.00
Na_3PO_4	158	18.9	55	1.80
Na_2CO_3 + savons 10%	154	19.5	55	1.80
		Valeurs de référence		
Soie décreusée normale	151	20.1	46	1.73

Propriétés dynamométriques exprimées en fonction des charges par unité de surface.

Tableau N° III - XV (B)

Réactif utilisé	Ténacité de rupture (g)	Ténacité spécifique utile (g)	Coefficient de charge utile	Coefficient allongement utile	Coefficient allongem.t élastique	Coefficient al. el. spécifique (%)	Module YOUNG au Y.P. (g/d)
Na_2CO_3	4.70	1.73	0.368	0.103	0.0327	1.04	96
K_2CO_3	4.87	1.80	0.370	0.107	0.0348	1.12	90
Na_3PO_4	4.87	1.70	0.350	0.096	0.0327	1.06	95
Na_2CO_3+ Savon 10%°	4.92	1.76	0.358	0.093	0.0327	1.03	97.5
Valeurs de référence							
Soie décreusée Normal.t	4.70	1.44	0.306	0.086	0.0376	1.18	83

2° - Influence de la concentration

Réactif Na_2CO_3 - Température : 98° - Durée : 15 mn

Tableau N° III - XVI - A

Concentration en Na_2CO_3 (g/l)	Charge de rupture (g)	Allongement de rupture. %	Coordonnées du point d'inflexion	
			Force (g)	Allongement %
1	149	17.5	55	1.80
2	143	17.8	52	1.80
5	141	17.2	51	2.10

Propriétés dynamométriques exprimées en fonction des charges par unité de surface.

Tableau N° III - XVI - B

Concentration en Na_2CO_3 (g/l)	Ténacité de rupture (g)	Ténacité spécifique utile (g)	Coefficient charge utile	Coefficient allongement utile	Coefficient allongem.t élastique	Coefficient al. el. spécifique %	Module YOUNG au Y.P. (g/d)
1	4.70	1.73	0.368	0.103	0.0327	1.04	96
2	4.52	1.66	0.368	0.101	0.0346	1.08	92
5	4.51	1.63	0.361	0.122	0.0410	1.28	78
		Valeurs de référence.					
Soie décreusée normal.t	4.70	1.44	0.306	0.086	0.0376	1.18	83

3° - Influence de la Température

Réactif : Na_2CO_3 - Concentration 1 g/l - Durée 15 mn

Tableau N° III - XVII - A

Température (°C)	Charge de rupture (g)	Allongement de rupture %	Coordonnées du point d'inflexion	
			Force (g)	allongement %
98	149	17.5	55	1.80
105	143	18.3	51	1.70
110	143	18.1	50	2.00
115	144	17.1	53.5	2.00
		Valeurs de référence		
Soie décreusée normalement	151	20.1	46	1.73

Propriétés dynamométriques exprimées en fonction des charges par unité de surface.

Tableau N° III - XVII - B

Température (°C)	Ténacité de rupture (g)	Ténacité spécifique utile (g)	Coefficient charge utile	Coefficient allongement utile	Coefficient allongement élastique.	Coefficient al. el. spécifique. %	Module YOUNG au Y.P. (g/d)
98	4.70	1.73	0.368	0.103	0.0327	1.04	96
105	4.57	1.62	0.356	0.093	0.0333	1.03	95
110	4.57	1.60	0.350	0.110	0.0400	1.25	80
115	4.60	1.70	0.370	0.117	0.0374	1.17	85
		Valeurs de référence					
Soie décreusée normalt.	4.70	1.44	0.306	0.086	0.0376	1.18	83

4° - Influence de la durée.

Réactif Na_2CO_3 - Concentration : 5 g/l - Température 98°

Tableau N° III - XVIII - A

Durée (mn)	Charge de rupture (g)	Allongement de rupture %	Coordonnées du point d'inflexion	
			Force (g)	Allongement %
15	141	17.2	51	2.10
60	122	12.8	50	1.80
120	115	12.5	38	1.50
		Valeurs de référence		
Soie décreusée normalement	151	20.1	46	1.73

Propriétés dynamométriques exprimées en fonction des charges par unité de surface.

Tableau N° III - XVIII - B

Durées (°C)	Ténacité de rupture (g)	Ténacité spécifique utile (g)	Coefficient charge utile	Coefficient allongement utile	Coefficient allongement élastique	Coefficient al. el. spécifique %	Module YOUNG au Y.P. (g/d)
15	4.50	1.62	0.360	0.122	0.0410	1.27	77
60	3.94	1.61	0.408	0.140	0.0360	1.12	89
120	3.70	1.25	0.338	0.120	0.0395	1.22	83
		Valeurs de référence					
Soie décreusée normal.t	4.70	1.44	0.306	0.086	0.0376	1.18	83

Examen et discussion des résultats.

Les résultats obtenus, soit par l'examen de l'aspect des fibres au microscope, soit par mesure des propriétés dynamométriques, sont concordants.

Il est possible, par l'emploi de solutions alcalines, d'obtenir un décreusage complet de la soie sans aucune altération de la fibre.

Mais cette méthode nécessite une surveillance très stricte des conditions de concentration, de durée et de température.

L'augmentation intempestive de l'un ou de l'autre de ces trois paramètres risque de se traduire immédiatement par une agressivité dangereuse du bain vis-à-vis de la fibroïne.

-=-=-=-=-=-=-

2° - Les tests chimiques.

Les très nombreux essais effectués nous ont montré qu'après traitement de la soie en milieu fortement alcalin, le test de HARRIS ou la mesure de la perte à la Soude n'étaient pas utilisables.

En revanche, la mesure de la fluidité par la méthode de HOWITT, nous a fourni des résultats très valables.

Les mesures effectuées par les soins du C.R.S.I.T. de LYON, sont résumées dans les tableaux suivants :

1° - en fonction de la nature du sel alcalin.

(concentration 1 g/l - Température 98° - Durée 15 mn.

Tableau N° III - XIX

Réactif utilisé	Fluidité (poises réciproques)
Na_2CO_3	8.2
K_2CO_3	8
Na_3PO_4	5.6
Valeur de référence	
Soie décreusée normalement	5 à 10

2° - en fonction de la concentration
Réactif : Na_2CO_3 - Température 98° - Durée 15 mn.

Tableau N° III - XX

Concentration en Na_2CO_3 (g/l)	Fluidité (poises réciproques)
1	8.2
2	11.8
5	15.4
Valeur de référence	
Soie décreusée normalement	5 à 10

3° - en fonction de la température
Réactif : Na_2CO_3 - Concentration 1 g/l - Durée 15 mn.

Tableau N° III - XXI

Température (° C)	Fluidité (poises réciproques)
98	8.2
105	12.1
110	13.3
115	15.9
Valeur de référence	
Soie décreusée normalement	5 à 10

4° - en fonction de la durée
Réactif Na_2CO_3 - Concentration 5 g/l - Température 98°

Tableau N° III - XXII

Durée (mn)	Fluidité (poises réciproques)
15	15.4
60	24.6
120	30.3
Valeur de référence	
Soie décreusée normalement	5 à 10

Interprétation des résultats.

Ceux-ci sont parfaitement conformes à ce que nous étions en droit d'attendre :

Minimum d'agressivité pour Na_3PO_4
Augmentation de la dégradation de la fibre avec la concentration, tout en restant dans des valeurs très faibles jusqu'à 5 g/l.
Augmentation également de l'agressivité avec la température.

Pour étudier les variations des dégradations de la fibre en fonction de la durée, nous avons utilisé une concentration élevée (5 g/l) afin de rendre les résultats plus sensibles.

L'agressivité dans ces conditions est dangereuse en moins de 60 mn et après deux heures de contact, la fibroïne est très fortement dégradée.

-=-=-=-=-=-=-=-

3° - Tests par teinture au picro-carmin.

1° - en fonction de la nature du sel alcalin.
Les essais effectués à faible concentration et courte durée n'ont pas intégralement dépouillé la fibroïne de son grès.
Les essais au picro-carmin, faussés par la présence de ce grès, ne sont pas utilisables.

2° - en fonction de la concentration.
(Na_2CO_3 à 1 - 2 - 5 g/l - 15 mn - 98°)
pas d'attaque visible.

3° - en fonction de la température.
(Na_2CO_3 1 g/l - 15 mn) températures 98 - 105 - 110 - 115° C
A 115° seulement, apparait un léger reflet orange indiquant un début de dégradation.

4° - en fonction de la durée.
(Na_2CO_3 à 5 g/l - Durées : 15 - 60 - 120 mn)
à 60 mn la fibre présente une coloration jaune, ternie par des reflets gris, indiquant un début de dégradation.

à 120 mn, la coloration jaune se teinte assez fortement d'orange, ce qui est la marque d'une nette dégradation de la fibroïne.

Ces résultats concordent avec ceux fournis par la mesure des tests physiques ou chimiques.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

4° - Détermination des seuils d'agressivité

Dans les limites de concentration et de durée qui ont été utilisées pour les essais qui précèdent, l'agressivité des bains de décreusage à l'égard de la fibroïne n'est pas suffisamment mise en lumière.

Nous avons donc entrepris une nouvelle série d'essais en adoptant des conditions plus sévères. De plus, étant donné que seule l'attaque de la fibroïne était en cause, ces nouveaux essais ont été réalisés avec de la soie décreusée au préalable dans les conditions classiques.

Bien entendu nous avons vérifié que la fibroïne ainsi préparée ne présentait pas de début de dégradation.

Ses différents tests physiques et chimiques ont été établis, et ce sont eux qui sont utilisés comme valeurs de référence.

Les résultats de tous les essais effectués sont rassemblés dans le tableau III - XXIII.

SEUILS D'AGRESSIVITE DES TRAITEMENTS ALCALINS.
MESURES FAITES SUR SOIE PREALABLEMENT DECREUSEE NORMALEMENT.

Tableau N° III - XXIII

Nature du traitement	Aspect sous microscope	Pertes de poids de la fibroïne (%)	Ténacité de rupture (g/d)	Allongement de rupture %	Teinture au picro-carmin	Fluidité (poises réciproques)
Na_2CO_3 98°C						
2 g/l pH:10.70 60mn	Lisse - pas de fibrilles	0	4.50	16.2	Jaune pur	20
2 g/l pH:10.70 120mn	Rares écorchures et fibrilles	0.80	4.20	14.2	un peu moins pur	26.1
5 g/l pH:10.95 60mn	Quelques écorchures et fibrilles	1.44	3.80	14.3	Jaune à reflet gris	25.7
5 g/l pH:10.95 120mn	id	4.04	2.52	8.5	Reflet orange	33.6
K_2CO_3 98°C						
2 g/l pH:10.80 60mn	mêmes résultats que pour Na_2CO_3	0	4.98	16.6	Jaune pur	20.5
2 g/l pH:10.80 120mn		1.10	4.95	15.2	Jaune moins pur	24.5
5 g/l pH:11.00 60mn		1.30	4.18	14.1	Jaune grisatre	24.5
5 g/l pH:11.00 120mn		3.50	3.45	8.9	id	29.8
Na_3PO_4, 12aq. 98°C						
2 g/l pH:10.90 60mn	Lisse - pas de fibrilles	0	5.75	22.3	Jaune pur	12.8
2 g/l pH:10.90 120mn	id	0.80	5.22	20.4	id	16.6
5 g/l pH:11.40 60mn	Quelques rares écorchures	1.10	4.87	18	Jaune moins pur	21.5
5 g/l pH:11.40 120mn	id	2.80	3.83	13	Léger reflet orange	26.2
	Valeurs de référence					
Soie décreusée normalement	Lisse - transparente pas de fibrilles	0	4.70	20.1	Jaune pur	5 à 10

Conclusions.

Pour interpréter les résultats qui figurent dans le tableau III-XXIII il est nécessaire d'apporter une précision concernant les concentrations utilisées.

Pour permettre l'utilisation dans la pratique courante des données fournies par nos essais, nous avons en effet mesuré les concentrations en grammes de produits commerciaux par litre.

De la sorte, en négligeant la teneur en produit pur - qui s'est révélée être très proche de 100 % pour les trois sels utilisés - les concentrations de 2 et 5 g/l employées correspondaient pour les Carbonates de Soude et de Potasse à 2 et 5 g de Na_2CO_3 ou K_2CO_3 et pour le phosphate de soude qui cristallise avec 12 aq à 0g. 86 et 2g. 16 de Na_3PO_4 pour 1 litre.

De ce fait, nous avons utilisé des solutions dont les pH n'étaient pas trop éloignés les uns des autres, ainsi que le montre le tableau III. XXIII. Ce fait présentait un avantage important car la valeur du pH a, ainsi que nous l'avons vu au cours de cette étude, une importance primordiale.

Ces réserves faites, nous pouvons constater qu'à pH égaux :

les solutions de Na_2CO_3 sont les plus agressives.

les solutions de K_2CO_3 viennent ensuite.

les solutions de Na_3PO_4 sont les moins dangereuses.

Les mesures de fluidité donnent les indications les plus significatives, et mettent nettement en évidence l'avantage qu'offre l'utilisation du phosphate trisodique.

En nous basant sur les tests de ténacité, de perte de poids et d'aspect de la fibre au microscope, tests qui ont la portée pratique la plus immédiate, on peut dire que la soie supporte sans dommage un traitement de 1 heure à 98° dans des solutions alcalines contenant 2 g/l de Carbonate de soude anhydre, de Carbonate de potasse anhydre ou de phosphate trisodique cristallisé.

Jusqu'à deux heures, dans les mêmes conditions, l'attaque de la fibroïne est à peine sensible.

En revanche, lorsque la concentration de ces mêmes sels alcalins atteint 5 g/l, l'altération devient sensible en moins d'une heure.

-=-=-=-=-=-=-=-

LE DECREUSAGE EN BAIN DE SAVON

GENERALITES

Scientifiquement les termes "bain de savon" manquent évidemment de précision. Cependant, industriellement, ils désignent une réalité assez bien définie.

De façon très générale en effet le savon, utilisé en France pour le décreusage de la soie, est un savon préparé à partir de la pulpe d'olive et dont la composition, bien déterminée ne doit varier qu'entre des limites assez étroites.

Celles-ci sont les suivantes :

Acides gras totaux anhydres :	60 à 65 %
Alcali combiné (Na_2O)	7 à 8 %
Alcali libre (Na_2O)	0.01 à 0.2 %
NaCl	0.3 à 0.5 %
Insaponifiable	0.2 à 1.5 %
Humidité	25 à 30 %.

Nous pouvons donc sans inconvénient utiliser pour cette étude la désignation "bain de savon", étant entendu que la qualité de savon employée correspond à celle dont nous venons de donner les caractéristiques.

Il faut cependant préciser que pour une même qualité de savon, pour des solutions à même concentration, on n'obtient pas toujours le même pH. La valeur de celui-ci doit donc pour chaque nouvelle dissolution, être mesurée et indiquée.

Pour cette nouvelle partie de notre étude, nous suivons le même ordre que précédemment, en insistant toutefois spécialement sur l'étude de l'évolution des bains.

CHAPITRE I

INTENSITE DU DECREUSAGE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SAVON, du pH, DE LA DUREE, DE LA TEMPERATURE

A - Influence de la concentration en savon et de la durée.
Les autres paramètres sont maintenus constants :

Température : 98°
pH : 9,85 à 9,90
Rapport : $\frac{\text{Soie}}{\text{Bain}} = \frac{15}{1000}$

Pour simplifier la présentation des résultats, nous avons effectué trois séries d'essais à des concentrations croissantes : 2,5 - 5 - 10 %°, avec,pour chaque concentration,des durées de 5 - 10 - 15 - 20 mn.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau IV-I

Tableau N° IV - I

Durée du décreusage (mn)	Concentration 2,5 %° pH 9.85		Concentration 5 %° pH 9.85		Concentration 10 %° pH 9.90	
	Pertes de poids		Pertes de poids		Pertes de poids	
	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès
5	16.4	63	18	70	23.8	95
10	20.6	81	23	90	24.7	97
15	24.0	94	24.6	96	25.0	98
20	24.6	96.5	24.7	97	25.2	99
Valeur de référence : Teneur en grès : 25,5						

B - Influence de la valeur du pH.

Pour cette étude, nous avons utilisé une solution de savon à 10 g/l dont le pH était de 9.90 et les essais ont été réalisés de la façon suivante :

1° - avec la solution initiale à pH 9.90
2° - avec la solution initiale et une adjonction de 2 g/l de phosphate trisodique cristallisé pour arriver à pH 11
3° - avec la solution initiale et une adjonction de 2 g/l phosphate trisodique + 1 g/l de NaOH.(Sol à 36^{Be}) pour arriver à pH 11,5.

Comme dans le paragraphe précédent, nous avons jumelé les essais en fonction du pH avec des essais en fonction de la durée, ce qui nous a conduit à faire trois séries d'essais à durées variables, avec pour chaque série respectivement des pH de 9,90 - 11 et 11,5.

Des essais préliminaires nous ont montré qu'à partir de pH 11, la dispersion du grès devient très rapide, et que, pour pouvoir en suivre la marche, il est nécessaire de diminuer beaucoup les intervalles de mesure. Nous avons adopté pour les durées des essais les valeurs suivantes :
1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 7,5 - 10 minutes.

Les autres paramètres étaient maintenus constants :

Température : 98°

Rapport $\frac{\text{Soie}}{\text{Bain}} = \frac{15}{1000}$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-II.

Tableau N° IV-II

Durée du décreusage (mn)	pH : 9.90		pH : 11		pH : 11,5	
	Pertes de poids		Pertes de poids		Pertes de poids	
	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès
1	11.5	45	15.8	62	24.6	96.5
2					25.3	99
3	23.8	90	24.6	97	25.5	100
4					25.5	100
5	24.2	95	25.5	100	25.4	100
7.5	24.6	96.5	25.5	100	26.2	105
10	24.7	97	25.7	101	26.2	105

C - Influence de la température.

Etant donné les risques de dégradation de la fibroïne, à haute température, en milieu alcalin, nous avons limité les essais à 98 - 110 et 120° pour les températures et à 2,5 mn et 5 mn pour les durées, en utilisant un bain de savon à 10 g/l, pH : 9,90. Les résultats sont réunis dans le tableau N° IV-III

Tableau N° IV-III

Température du décreusage (°C)	Durée 2,5 mn		Durée 5 mn	
	Pertes de poids		Pertes de poids	
	en % de la soie	en % du grès	en % de la soie	en % du grès
98	18	71	24.2	95
110	24.5	96	25.5	100
120	25	98	25.5	100
Valeur de référence : Teneur en grès : 25,5				

Interprétation des résultats.

a) influence de la concentration en savon.
Le tableau IV-I, montre l'importance de celle-ci et justifie la règle industrielle qui fait que les bains de décreusage sont uniformément préparés à la concentration de 10 g de savon par litre. Il faut également remarquer qu'à pH égal une solution de savon alcalinisée permet un décreusage beaucoup plus rapide qu'une solution de sel alcalin sans savon. Ce fait met en lumière le pouvoir dispersant du savon vis-à-vis du grès.

b) influence du pH.
Le tableau IV-II, montre la très grande importance du pH sur la rapidité du décreusage. Mais en revanche, il indique non moins nettement les risques de dégradation de la fibroïne qui accompagnent l'élévation du pH des bains. Si le savon facilite grandement la dispersion du grès, il ne met pas la fibroïne à l'abri des dangers inhérents à une trop forte alcalinité.

c) influence de la température.
Le tableau IV-III, montre que pour des durées de contact très courtes, de l'ordre de 5 mn, il est possible de traiter la soie en bain de savon jusqu'à la température de 120°. Le décreusage est alors très rapide et théoriquement complet en moins de 5 mn.

CHAPITRE II

LE MECANISME DU DECREUSAGE (A - Etude de l'hydrolyse
(B - Etude de l'évolution des bains

A - Etude de l'hydrolyse du grès.

Comme pour les autres méthodes de décreusage, nous sommes redevable au Docteur MILLET, des examens et analyses ayant permis de suivre les phénomènes qui accompagnent la dispersion du grès sous l'action d'un bain de savon.

Les essais effectués ont été les mêmes que pour les autres méthodes.

Le bain étudié avait la composition suivante :

Savon 10 g/l pH : 10, 10
Rapport Soie/Bain 15/1000
Température du décreusage 98 ° - Durée 30 mn.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

Tableau N° IV-IV

Nature du bain	Valeur du pH	Matières totales dispersées		Mat. solubles dans Ac.TCA % des matières totales	Mat. Protéiques insolubles % des matières totales
		% de la Soie	% du Grès		
Savon à 10 %°	10.10	25.5	100	61.8	38.2

Interprétation des résultats.

Comme en milieu neutre, acide ou alcalin, le processus hydrolytique qui accompagne ou plutôt permet le décreusage en bain de savon est incontestable. Il faut toutefois remarquer que la présence du savon accélère le décreusage, non seulement en intervenant dans l'hydrolyse du grès, mais en facilitant la séparation entre fibroïne et séricine en cours de dégradation.

Par rapport au décreusage en milieu simplement alcalin, on voit qu'il est possible en bain de savon de travailler à un pH plus bas, pour un même résultat, et par conséquent de diminuer les risques d'agressivité à l'égard de la fibroïne.

Toutefois, cette baisse de pH entrainant l'augmentation des quantités de particules insolubles, il est bon de ne pas l'exagérer et de conserver pour les bains de décreusage le maximum de concentration alcaline compatible avec une entière sécurité.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

B - Etude de l'évolution des bains.

Cette évolution a des répercussions importantes sur la conduite industrielle des bains de décreusage.

Comme précédemment, nous pouvons considérer qu'elle se caractérise principalement par des variations d'alcalinité et par la progression de l'hydrolyse du grès pendant et après sa dispersion.

Le contrôle des variations d'alcalinité par dosage alcalimétrique est rendu plus difficile par la présence du savon.

Les méthodes colorimétriques ne sont guère utilisables et seules les courbes de titrage sous pH-mètre permettent d'obtenir des résultats satisfaisants.

D'autre part, industriellement, un bain de décreusage au savon est toujours utilisé pour un grand nombre d'opérations successives. Après chacune d'elles, la concentration alcaline du bain doit être ramenée au voisinage de sa valeur initiale, ce qui nécessite autant de nouveaux dosages et augmente l'intérêt que présente la connaissance de l'évolution du bain.

Ces diverses incidences nous ont amené à prévoir les paragraphes suivants :

Evolution des bains de décreusage au savon

1° - Diminution de l'alcalinité et hydrolyse du grès.

a) méthodes de dosage.
b) étude dans le cas d'un décreusage unique.
c) étude dans le cas de décreusage successifs:

1° - avec alcalinité non régénérée
2° - avec alcalinité régénérée après chaque décreusage.

2° - Etude de la formation et de l'évolution des particules insolubles.

1° - pendant le décreusage proprement dit.
2° - après le décreusage.

3° - Evolution du savon sous l'influence des décreusages successifs.

1° - Diminution de l'alcalinité.

a) Méthodes de dosage.

Les courbes obtenues par titrage sous pH mètre permettent de suivre et d'interpréter la marche des différentes réactions.

Nous avons tout d'abord tracé trois courbes types correspondant au titrage de trois solutions principales :

1° - un bain de savon à 10 g/l
2° - un bain de savon à 10 g/l additionné de 2,25 g/l de Na_3PO_4
3° - le bain ci-dessus après décreusage de 20 g/l de soie, pendant 1 heure à 98°.

Ces courbes sont tracées à l'aide de prises d'essai contenant 10 cc de solution et 90 cc d'eau distillée.
La solution de titrage est de l'HCl $\frac{N}{10}$.
Les courbes obtenues sont figurées sur la graphique IV-1.

Leur interprétation montre :

1° - que vers pH 8, on peut titrer soit l'alcali libre du savon, soit le premier Na Na_3PO_4 lorsque le bain est alcalinisé à l'aide de ce sel.

2° - que sur ce même bain, après qu'il ait été utilisé pour un décreusage, l'action des acides aminés du grès se fait sentir depuis pH 7,5 jusqu'à pH 3.5.

b) Diminution de l'alcalinité dans le cas d'un décreusage unique.

1° - pendant le décreusage proprement dit.

Les essais ont été faits en fonction de la concentration du bain en sel alcalin, parce que de tous les paramètres habituels c'est celui qui exerce sur la marche du décreusage l'influence la plus importante. Nous avons utilisé des teneurs de 0 - 1,25 et 3.10 g/l de Na_3PO_4.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV-V.

GRAPHIQUE IV - 1

DOSAGE ALCALIMETRIQUE

Courbes de titrage sous pH-mètre

1 : Bain de savon 10g/l

2 : Bain de savon 10g/l + 1g/l Na_3PO_4

3 : Bain 2 après décreusage de 20g soie/l - 1h - 98°

Prises d'essai : 10cc de bain + 90 cc eau distillée

Dosage par HCl $\frac{N}{10}$

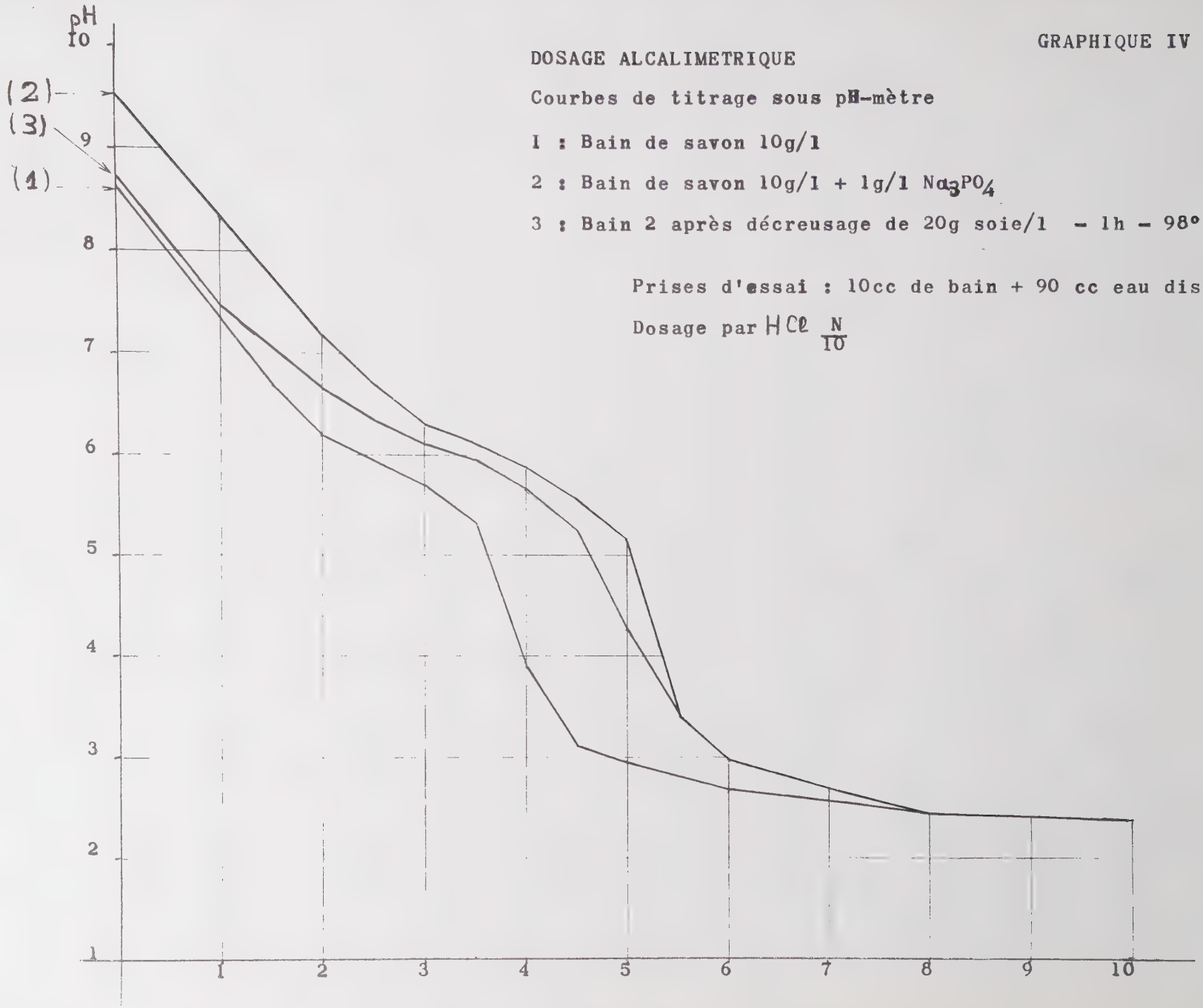


Tableau N° IV-V

Composition du bain		Rapport Soie/Bain	pH du bain		Na_3PO_4 neutralisé % du grès
Savon (g/l)	Na_3PO_4 (g/l)		Avant	Après	
10	0	20/1000	10.20	9.65	19.6
10	1.25	"	11.25	10.50	23.4
10	3.10	"	11.52	10.75	39.4
Durée du contact : 1 h - Température : 98°					

N.B. Pour le premier bain dans lequel il n'a pas été ajouté de Na_3PO_4, la diminution d'alcalinité correspond à une neutralisation de l'alcali libre du savon et c'est cette quantité qui est exprimée en son équivalent de Na_3PO_4.

Les résultats obtenus montrent l'influence considérable qu'exerce la concentration alcaline du bain sur la quantité de phosphate trisodique neutralisé et par conséquent sur la progression de l'hydrolyse du grès.

Par comparaison avec la capacité totale de réaction des acides aminés du grès (54,7 %) on peut déduire (avec les réserves faites antérieurement) que les taux d'hydrolyse du grès atteints pour les trois concentrations essayées sont au minimum et respectivement de 36 - 43 - 72 %.

2° - après le décreusage, par action du grès dispersé.

L'expérience montre que l'hydrolyse du grès ne s'arrête pas lorsque sa dispersion est terminée. Par prolongation du chauffage, après avoir enlevé la fibroïne, il est facile de voir que le pH du bain continue à baisser, indiquant ainsi une prolongation des réactions.

Le bain de décreusage précédent contenant 3,1 g/l de Na_3PO_4 a été repris, la soie décreusée enlevée, et il a été soumis à 4 périodes successives de chauffage à 98° pendant 1 heure chaque fois.

Les résultats observés sont rassemblés dans le tableau IV-VI et figurés par le graphique IV-2.

Tableau N° IV-VI

N° de la période	Durée du contact		Rapport Soie / Bain	pH du bain		Na_3PO_4 neutralisé % du grès	
	par période	au total		avant	après	pour chaque période	au total
1	1h	1h	20/1000	11.52	10.75	39.4	39.4
2	1h	2h	Fibroïne enlevée Grès seul dans le bain	10.75	10.60	8.2	47.6
3	1h	3h		10.60	10.30	3.3	50.9
4	1h	4h		10.30	10.25	1.6	52.5
5	1h	5h		10.25	10.30	0	52.5

En utilisant le rapport qui existe entre la diminution d'alcalinité et la progression de l'hydrolyse, on peut estimer que dans le cas présent, celle-ci a atteint les valeurs ci-dessous.

A - après décreusage de 1h à 98° :..... 72 %

B - Soie décreusée enlevée
Grès dispersé chauffé pendant 1 h à 98° : ..... 86 %
2 h à 98° : ..... 91 %
3 h à 98° : ..... 96 %

Cette prolongation de l'hydrolyse du grès après sa dispersion dans les bains de décreusage a une importance pratique considérable par suite de sa répercussion sur les quantités de sels alcalins qu'il est nécessaire d'ajouter aux bains de décreusage pour les ramener à leur pH d'origine.

Il est en effet constant que pendant les trois ou quatre premiers décreusages le rapport entre ces quantités et les quantités de soie traitées augmente de façon très sensible.

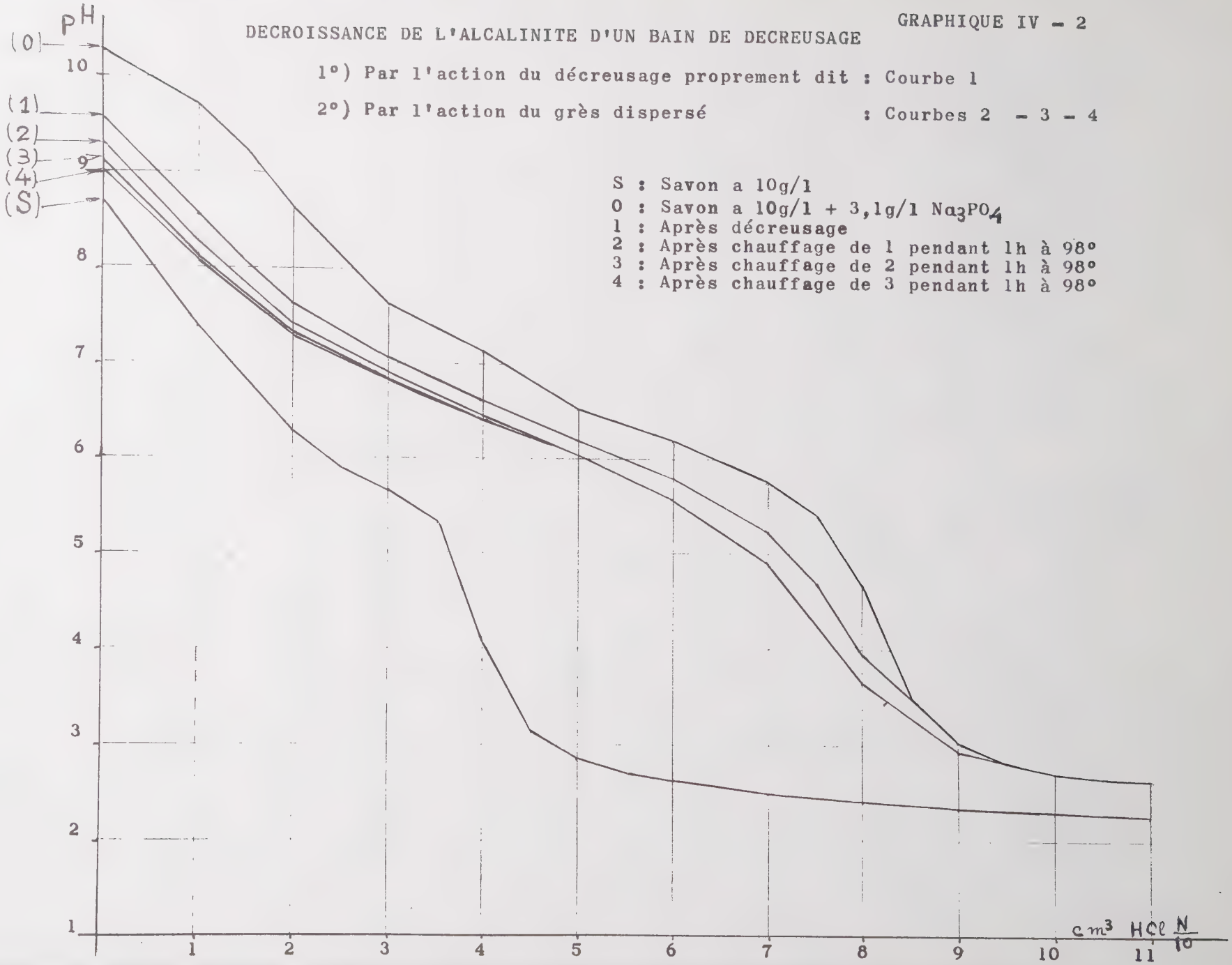
GRAPHIQUE IV - 2

DECROISSANCE DE L'ALCALINITE D'UN BAIN DE DECREUSAGE

1°) Par l'action du décreusage proprement dit : Courbe 1

2°) Par l'action du grès dispersé : Courbes 2 - 3 - 4

S : Savon a 10g/l
0 : Savon a 10g/l + 3,1g/l Na_3PO_4
1 : Après décreusage
2 : Après chauffage de 1 pendant 1h à 98°
3 : Après chauffage de 2 pendant 1h à 98°
4 : Après chauffage de 3 pendant 1h à 98°



c) Diminution de l'alcalinité dans le cas de décreusages successifs

1° - avec alcalinité décroissante, non régénérée.

Le bain utilisé au départ est un bain de savon à 10 g/l dans l'eau distillée. (pH initial 10,20). Avec ce bain, cinq décreusages successifs ont été effectués sans aucun apport de sel alcalin. Pour chaque opération - 1h à 98° - la soie exactement pesée représentait 20 g/l environ. Après chaque opération la perte de poids de la soie, c'est-à-dire la quantité de grès dispersée, était exactement mesurée, ainsi que la valeur du pH. Les courbes de dosage alcalimétrique sous pH mètre ont été établies après chaque décreusage. Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau IV-VII et les courbes de titrage figurées sur le graphique IV - 3.

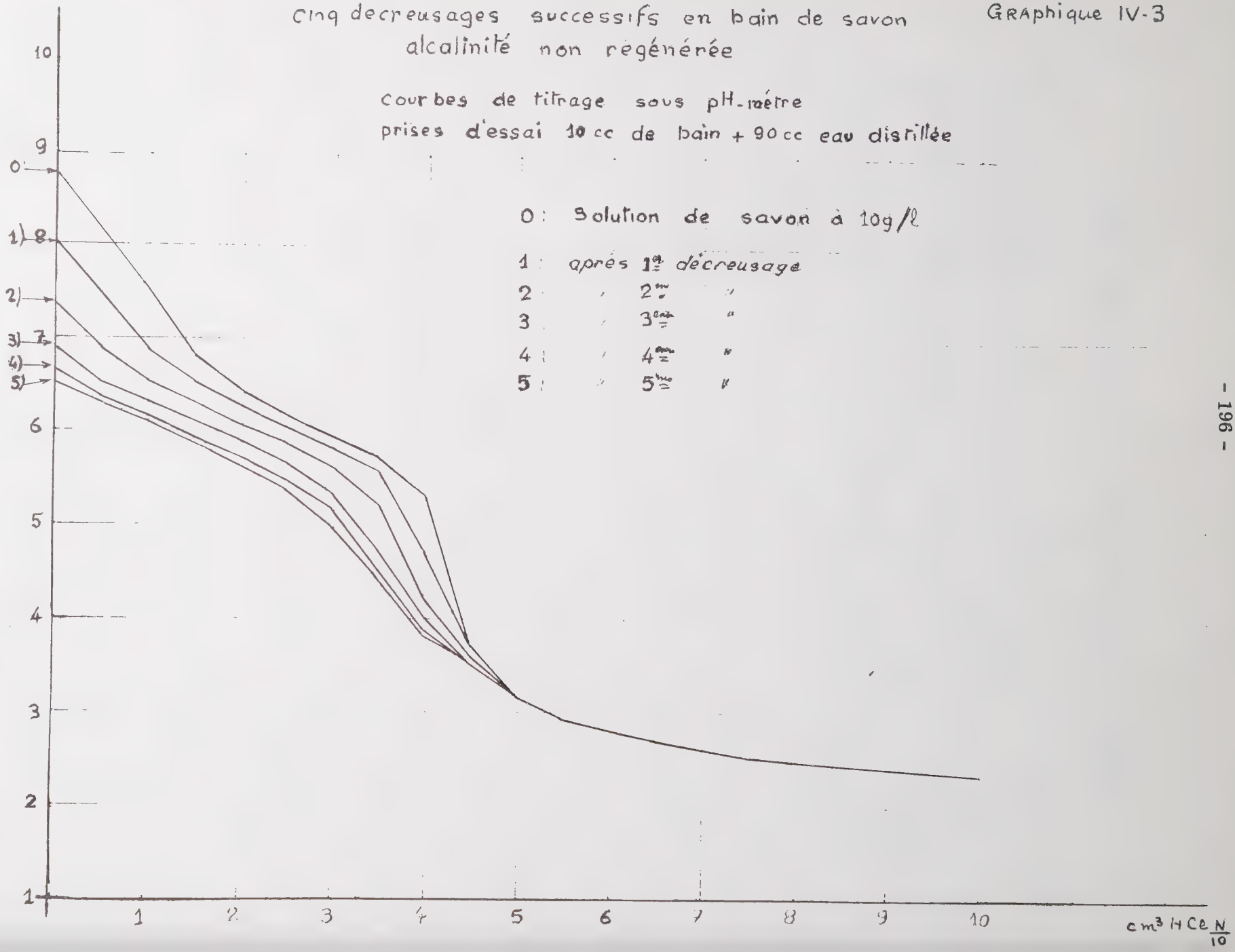
Tableau N° IV-VII

N° du décreusage	Poids de soie décreusée (g/l)	Poids de grès dispersé (g/l)	Grès dispersé en % du grès de la soie %	Valeur du pH		Poids de Na_3PO_4 neutralisé (g/l)	Poids de Na_3PO_4 neutralisé en % du grès.	
				Avant	Après		pour chaque opération	en quantités cumulées
1	21.65	5.97	100	10.20	9.65	0.98	16.4	16.4
2	20.47	5.45	96	9.65	9.05	0.90	16.5	16.4
3	19.42	4.81	89	9.05	8.55	0.74	15.3	16.1
4	20.48	3.11	54	8.55	8.05	0.49	15.7	16.1
5	19.65	2.06	38	8.05	7.76	0.32	15.5	16.1

N.B. L'alcalinité neutralisée, mesurée par les courbes de titrage est prise aux dépens du savon lui-même. Ces quantités sont exprimées en leur équivalent de Na_3PO_4 pour faciliter les comparaisons entre ces résultats et ceux des autres séries d'essais.

Les conclusions que l'on peut tirer de l'examen du tableau IV-VII et les courbes IV-3, sont de trois sortes :

GRAPHIQUE IV-3



1° - Ainsi qu'il était prévisible, l'alcalinité du bain décroit sous l'influence de chacun des décreusages, ce qui entraine une diminution rapide de la proportion de grès dispersée pendant chacune des opérations successives.

2° - Les quantités de matière alcaline neutralisées sont en rapport constant avec les quantités de grès dispersé.

3° - La constance de ce rapport implique que, dans les conditions de ces essais, l'hydrolyse du grès ne progresse pas après la dispersion de celui-ci.

Il en résulte que, pratiquement, le maintien de l'alcalinité des bains à un niveau suffisant et à peu près constant est indispensable pour assurer l'efficacité et la régularité d'action des bains de décreusage.

D'autre part, l'étude des courbes de titrage confirme et élargit les indications données par les courbes types du tableau IV-I.

Pour les cinq décreusages successifs étudiés, les cinq tracés présentent un point de convergence à partir duquel ils se confondent. Ce point se trouve situé, comme pour les courbes types, à pH 3,25 environ, et correspond au déplacement par HCl $\frac{N}{10}$ de la totalité des acides aminés du grès.

La forme de ces courbes montre également que pour les deux premiers décreusages, il y a eu réaction entre le grès et l'alcali libre du savon, et que pour les décreusages suivants la réaction s'est faite aux dépens d'une partie de la base combinée avec les acides gras.

En fait, à partir du troisième décreusage des acides gras libres viennent se rassembler à la surface du bain et ce, en quantités croissantes à mesure que les opérations se succèdent.

2° - Avec alcalinité chaque fois régénérée.

L'étude a porté d'une part sur plusieurs séries de décreusages successifs effectués en laboratoire et d'autre part sur plusieurs séries de décreusages successifs industriels.

Les résultats observés ont offert dans l'ensemble une concordance satisfaisante.

Ceux qui sont présentés proviennent :

1° - d'une série de cinq décreusages successifs effectués en laboratoire.
2° - d'une série de sept décreusages successifs effectués en atelier.

Dans un cas comme dans l'autre, le phosphate trisodique était utilisé pour l'obtention et le maintien de l'alcalinité désirée.

Les variations de l'alcalinité étaient suivies par titrage sous pH-mètre. Etant donné leur similitude les courbes correspondantes ne sont pas reproduites. Les résultats obtenus font l'objet des tableaux N° IV-VIII et IV-IX

Tableau N° IV-VIII - Laboratoire -

N° de décreusage	Poids de grès dispersé		pH du bain de décreusage		pH des prises d'essai		Poids de Na_3PO_4 neutralisé en % du grès	
	par décreusage (g/l)	en quantités cumulées (g/l)	Avant	Après	Avant	Après	par décreusage	en quantités cumulées
1	5.08	5.08	11.25	10.05	9.45	8.65	17.5	17.5
2	4.80	9.88	11.05	9.90	9.50	8.65	20	18.7
3	5.58	15.46	10.65	9.65	9.50	8.60	21.5	19.8
4	5.00	20.46	10.65	9.80	9.55	8.80	21.9	20.2
5	4.75	25.21	10.60	9.80	9.60	8.90	22	20.6

Tableau N° IV - IX - Atelier -

N° de décreusage	Poids de grès dispersé (g/l)		pH du bain de décreusage.		pH des prises d'essai		Poids de Na_3PO_4 neutralisé en % du grès	
	par décreusage	en quantités cumulées	Avant	Après	Avant	Après	par décreusage	en quantités cumulées
1	2.80	2.80	10.00	9.50	8.70	8.40	12.80	12.8
2	2.22	5.02	10.10	9.40	8.75	8.40	22.10	16.9
3	2.18	7.20	9.80	9.30	8.65	8.00	27.70	20.2
4	2.24	9.44	9.80	9.35	8.80	8.40	19.30	20.
5	2.71	12.15	9.50	9.25	8.80	8.35	16.	18.6
6	3.25	15.40	9.75	9.40	9.00	8.50	19.60	18.8
7	2.40	17.80	9.60	9.30	8.80	8.40	18.00	18.7

N.B. - les titrages sont effectués sur les prises d'essais diluées à 10%. Les apports de Na_3PO_4 sont calculés de manière à maintenir sensiblement constant le pH de ces prises d'essai, mesuré avant décreusage.

Examen des résultats.

Les quantités de phosphate trisodique neutralisées pendant les décreusages industriels subissent des variations beaucoup moins régulières que celles qui correspondent aux essais de laboratoire.

En fait, ces irrégularités sont beaucoup plus apparentes que réelles et imputables à des variations incontrôlées dans la composition des tissus traités.

Qoiqu'il en soit, dans l'un et l'autre cas, l'influence du grès dispersé, dont l'hydrolyse se poursuit, se traduit par une augmentation des proportions de phosphate trisodique neutralisé. Ces proportions augmentent en général pendant les trois premiers décreusages pour devenir pratiquement constantes ensuite. Cette constatation implique que l'hydrolyse du grès dispersé n'atteint son terme qu'après avoir subi dans le bain une durée de contact équivalente à celle de trois décreusages. La pratique industrielle confirme ce fait, qui ne doit cependant être considéré que comme une approximation, la durée de l'hydrolyse du grès étant fonction du pH du bain.

2° - Etude de la formation et de l'évolution des particules insolubles

Le dosage quantitatif des particules insolubles a été fait par les soins du Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences : Centrifugation rapide sous une accélération de 20.000 g à la température de 40°, pendant 15 mn.

Les mesures ont porté sur :

1° - 2 prélèvements effectués sur deux bains différents de décreusage, l'un à pH 10,15 et l'autre à pH 10,50.

2° - 3 prélèvements successifs effectués sur un même bain ayant servi pour cinq opérations industrielles de décreusages successifs, alcalinité régénérée au Na_3PO_4.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux.

Tableau IV-X - Bains ayant servi pour 1 seul décreusage.

Composition du bain (g/l)	pH du bain	Poids de grès dispersé (g/l)	Poids d'insoluble (g/l)	Rapport insoluble / grès %
Savon : 10 Na_3PO_4 : 0.25	10.15	2.01	0.148	7.36
Savon : 10 Na_3PO_4 : 1	10.50	2.04	0.137	6.70

Tableau IV-XI - Prélèvements effectués sur le même bain, utilisé pour 5 décreusages successifs :

1er prélèvement après 2 décreusages
2ème " " 3 "
3ème " " 5 "

N° d'ordre du décreusage	Durées cumulées des décreusages (heures)	Poids cumulés du grès dispersé (g/l)	Poids d'insoluble (g/l)	Rapport insoluble / grès %
2	2	4.9	0.344	7
3	3	9.3	0.526	5.65
5	5	16.4	0.537	3.28

Examen des résultats.

Les premiers montrent que la proportion de particules insolubles diminue quand la concentration alcaline augmente.

Les seconds montrent que pendant les décreusages successifs, la durée du contact des particules insolubles avec la bain de savon provoque une solubilisation partielle de celles-ci.

Il est donc normal, qu'au cours des opérations qui se succèdent, la quantité d'insoluble qui subsiste dans le bain n'augmente que lentement, et que cette augmentation soit d'autant plus faible que l'alcalinité est plus élevée.

Nous avons voulu vérifier s'il était possible pratiquement d'accélérer cette solubilisation en faisant agir soit de l'eau surchauffée, soit différentes solutions alcalines à 98°.

Les résultats ont été très faibles.

L'eau surchauffée à 150° ne produisait en 1 Heure qu'une solubilisation de 30 % environ.

Les solutions de sels alcalins seuls ne permettaient pas de dépasser 20 %.

Seules les solutions de savon à pH 11,5 et à 98° permettaient d'atteindre environ 50 %.

Ces résultats étaient insuffisants et les essais n'ont pas été poursuivis.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

3° - Evolution du savon pendant une série de décreusages successifs.

Quel est le rôle du savon pendant le décreusage et que devient-il lorsqu'il contribue à une longue série de décreusages successifs ?

Tous les essais précédents montrent que ce rôle est important :

Physiquement, le savon intervient comme détersif pour faciliter la séparation des particules de grès en cours d'hydrolyse, et, de ce fait, rend - toutes choses égales d'ailleurs - le décreusage plus rapide. Les couches mono-moléculaires dont il entoure chaque fibre présentent en outre l'énorme avantage de les préserver des frottements nocifs.

Chimiquement, il intervient comme régulateur de l'alcalinité du bain.

Par hydrolyse, il peut, si le pH est, sous l'action du grès, descendu vers 7,5, intervenir comme apporteur de substance basique. Mais une adjonction de sel alcalin est alors rapidement nécessaire pour éviter la mise en liberté des acides gras.

Pour vérifier si ceux-ci interviennent dans les réactions avec le grès, nous avons demandé à un laboratoire spécialisé dans l'étude des corps gras, - Laboratoire Vizern et Guillot - (Marseille) - de procéder à l'analyse du savon contenu dans un bain neuf de décreusage et de ce même savon dans ce même bain ayant été utilisé pour une série de 8 décreusages successifs.

Cette analyse a été faite par chromatographie en phase gazeuse réalisée sur les esters méthyliques préparés à partir des acides gras, afin d'obtenir des produits ayant des températures d'ébullition plus basses.

Les chromatogrammes correspondants ont été obtenus par enregistrement graphique. Les aires correspondant à l'ébullition des différents esters méthyliques ont été mesurées à l'intégrateur. L'interprétation des résultats permet d'établir pour le bain neuf, et pour le bain ayant accompli huit décreusages, les compositions ci-après :

Nature de l'acide Gras		Taux	
		Bain neuf	Décreusage n° 8
	C8 } C10 }	0.25	
	C12	0.32	1
	C14	0.18	1.70
	C14' } C15 }		0.70
(palmitique)	C16	17.51	11.70
	C16'	1.34	3.57
(stéarique)	C18	3.20	2.35
(oléique)	C18'	62.56	65.07
(linoléique)	C18''	13.40	11.54
	C18'''	0.93	0.75
	C20	0.41	0.30
	C20'	0.10	1.22

D'autre part, le dosage global des acides gras contenus dans le bain neuf et dans le bain N° 8 a donné les résultats suivants :

Bain neuf : 5.97 g/l
Bain usagé : 4.56 g/l

Les conclusions que l'on peut tirer de ces deux séries d'essais sont les suivantes :

1°- la diminution de la quantité totale d'acides gras qui est de 1 g 41 par litre, soit de 23.6 %, doit être dûe à une absorption de ceux-ci par la fibroïne.
La quantité totale de soie traitée dans le bain ayant servi pour huit décreusages était de 367 Kg , représentant environ 275 Kg de fibroïne soit 92 g par litre de bain.
La quantité d'acide gras absorbé serait alors de $\frac{1,41}{92} = 1.53$ % ce qui n'est pas impossible.

2° - Cette absorption parait s'être faite préférentiellement aux dépens des acides saturés, palmitique et stéarique.

3° - On ne constate pas de perturbation appréciable dans la composition du savon. Celui-ci doit donc conserver intégralement ses propriétés, mais sa quantité diminue de façon appréciable.

Il paraitrait donc logique de compenser cette diminution par des apports de savon neuf. Mais pratiquement l'accumulation des produits d'hydrolyse du grès, augmentés des impuretés apportées par la soie, rend peu à peu le bain inutilisable. Aussi en général, la limite au delà de laquelle son réemploi présente plus d'inconvénients que d'avantages, est atteinte lorsque la quantité totale de soie traitée représente environ 150 g par litre de bain.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE III

ETUDE DES MODIFICATIONS SUBIES PAR LA FIBROINE AU COURS DES TRAITEMENTS EN BAIN DE SAVON.

1° - LES TESTS PHYSIQUES.

A - Examen de la fibre sous grossissement.

a) en fonction du pH et de la durée.

Tableau N° IV-XII

Composition du bain	pH	Durée	Examen sous microscope
Savon à 10 g/l	10	1h	pas d'attaque visible
"	"	2h	"
"	"	4h	"
"	"	6h	"
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 0,5 g/l	10.5	1h	pas d'attaque visible
" " " "	"	2h	"
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 2,5 g/l	11	1h	pas d'attaque visible
" " " "	"	2h	"
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 5 g/l	11.5	1h	(quelques écorchures
" " " "	"	2h	(sensibilité à l'écrasement

b) en fonction de la température

Tableau N° IV-XIII

Composition du bain	Température	Durée	Examen sous microscope
Savon à 10 g/l - pH 10	100°	6h	pas d'attaque visible
" " "	110°	5mn	pas d'attaque visible
" " "	"	1h	"
" " "	"	2h	"
" " "	120°	5mn	pas d'attaque visible
" " "	"	1h	(Quelques écorchures
" " "	"	2h	(Sensibilité à l'écrasement

B - Pertes de poids et baisses de titre.

1° - en fonction du pH et de la durée. Température constante 98°.

Tableau N° IV-XIV

Composition du bain	pH	Durée	Perte de poids de la soie grège %	Perte de poids de la fibroïne %	Nouveau titre (deniers)
Savon à 10 g/l	10	1h	25.5	0	31.4
	"	2h	25.5	0	31.4
	"	4h	25.1	0	31.4
	"	6h	26.4	1.2	30.8
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 0,5 g/l	10.5	1h	25.4	0	31.4
	"	2h	25.4	0	31.4
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 2,5 g/l	11	1h	25.2	0	31.4
	"	2h	26.1	0.8	31
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 5 g/l	11.5	1h	26.3	0.9	30.8
	"	2h	27.4	2.4	30.2

2° - en fonction de la température

Tableau N° IV-XV

Composition du bain	Température	Durée	Perte de poids de la soie grège %	Perte de poids de la fibroïne %	Nouveau titre (deniers)
Savon à 10 g/l pH 10	98°	6h	26.4	1.2	30.8
"	110°	5mn	25.	0	31.2
"	"	1h	25.7	0.26	31
"	"	2h	25.7	0.26	31
	120°	5mn	26.2	0	31.4
	"	1h	27.8	1.8	30.3
	"	2h	29	3.5	29.8

C - Modifications des propriétés dynamométriques

1° - en fonction du pH et de la durée.

Tableau N° IV-XVI (A)

Composition du bain	pH	Durée	Charge de rupture (g)	Allong.t de rupture %	Coordonnées du point d'inflexion	
					Force (g)	Allong. %
Savon à 10 g/l	10	1h	151	20.1	58	2
"	"	2h	142	20.1	55	2.2
"	"	4h	133	20.1	48.2	2
"	"	6h	133	18.1	48.7	1.6
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 0.5 g/l	10.5	1h	151	18.	53.5	1.8
	"	2h	130	14.8	45	1.6
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 2.5 g/l	11	1h	134	13.6	57.5	2.1
	"	2h	114	13.6	45	1.8
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 5 g/l	11.5	1h	121	11.7	54.5	1.8
	"	2h	92	7	46.3	1.4

Mêmes résultats mais exprimés en fonction des charges par unité de surface.

Tableau N° IV-XVI (B)

Composition du bain	pH	Durée	Ténacité de rupture (g)	Ténacité spécifi. utile (g)	Coef. de charge utile	Coef. allong.t utile	Module YOUNG au Y.P. (g/d)
Savon à 10 g/l	10	1h	4.80	1.85	0.386	0.100	92.5
"	"	2h	4.52	1.75	0.386	0.110	80
"	"	4h	4.24	1.54	0.364	0.100	77
"	"	6h	4.24	1.58	0.372	0.089	98
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 0,5 g/l	10.5	1h	4.80	1.70	0.354	0.100	94.5
	"	2h	4.15	1.45	0.350	0.108	91
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 2,5 g/l	11	1h	4.27	1.83	0.427	0.154	87
	"	2h	3.68	1.45	0.392	0.132	104
Savon à 10 g/l + Na_3PO_4 5 g/l	11.5	1h	3.92	1.77	0.450	0.153	98.5
	"	2h	3.04	1.53	0.502	0.200	109

2° - en fonction de la température

Tableau N° IV-XVII (A)

Composition du bain	pH	Température (°C)	Durée (h)	Charge de rupture (g)	Allongement de rupture %	Coordonnées du point d'inflexion	
						Force (g)	Allongement %
Savon à 10 g/l	10	98	6	133	18.1	58	2
"		110	0.08	150	18.5	60	1.9
"		"	1	132	18	51	2
"		"	2	124	17.5	45	1.8
"		120	0.08	148	18.2	60	1.9
"		"	1	130	14	52	2
"		"	2	110	12.5	42.5	1.5

mêmes résultats mais exprimés en fonction des charges par unité de surface.

Tableau N° IV-XVII (B)

Composition du bain	pH	Température (°C)	Durée (h)	Ténacité de rupture (g)	Ténacité spécifique utile (g)	Coefficient de charge	Coefficient allongem.t utile	Module de YOUNG au Y.P. (g/d)
Savon à 10 g/l	10	98	6	4.24	1.58	0.372	0.089	98
"	"	110	0.08	4.77	1.91	0.406	0.104	100
"	"	"	1	4.20	1.63	0.407	0.111	82
"	"	"	2	4.00	1.45	0.362	0.103	81
"	"	120	0.08	4.70	1.91	0.406	0.104	100
"	"	"	1	4.28	1.72	0.401	0.146	86
"	"	"	2	3.68	1.45	0.395	0.120	97

2° - LES TESTS CHIMIQUES ET TINCTORIAUX.

Les tests de HARRIS et les pertes à la Soude n'ont pas donné de résultats cohérents. Seules les mesures de fluidité seront utilisées. Les essais de Teinture au picro-carmin ont également fourni des indications valables.

Les résultats de ces deux séries de contrôle sont réunis dans les tableaux N° IV-XVIII et IV-XIX.

a) Essais en fonction de la durée et du pH. Température constante : 98°.

Tableau N° IV-XVIII

Composition du bain	pH	Durée (h)	Fluidité poises réciproques	Teinture au picro-carmin
Savon à 10 g/l	10	1	6.7	Jaune pur
"	"	2	8.1	"
"	"	4	9.9	"
"	"	6	10.7	"
Savon 10 g/l + Na_3PO_4	10.5	1	8.2	Jaune pur
0.5 g/l	"	2	10	"
Savon 10 g/l + Na_3PO_4	11	1	14.3	Jaune pur
2.5 g/l	"	2	21.8	"
Savon 10 g/l + Na_3PO_4	11.5	1	23.9	Jaune 95 % Rouge 5 %
5 g/l	"	2	32	Jaune 75 % Rouge 25%

b) Essais en fonction de la température.

Tableau N° IV-XIX

Composition du bain	pH	Temp. (°C)	Durée (h)	Fluidité (poises réciproques)	Teinture au picro-carmin
Savon à 10 g/l	10	98	6	10.7	Jaune pur
"	"	110	0.08	7.5	Traces rouges de grès
"	"	"	1	12.4	Jaune pur
"	"	"	2	18.9	Jaune pur
"	"	120	0.08	11.4	Jaune pur
"	"	"	1	18.8	Jaune pur
"	"	"	2	30	Jaune 80 % Rouge 20 %

3° - Détermination des seuils d'agressivité.

Tableau N° IV-XX

Composition du bain	pH	Température (°C)	Durée (h)	Perte de poids de la fibroïne %	Aspect de la fibre (microscope)	Ténacité de rupture (g)	Allongt de rupture %	Ténacité spécifique utile (g)	Fluidité (poises réciproques)	Teinture au picro-carmin
Savon 10 g/l	10	98°	1	0	Lisse	4.80	20.1	1.85	6.7	Jaune
"	"	"	2	0	Lisse	4.52	20.1	1.75	8.1	Jaune
"	"	"	4	0	Lisse	4.24	20.1	1.54	9.9	Jaune
"	"	"	6	1.2	Lisse	4.24	18.1	1.58	10.7	Jaune
"	"	110	0.08	0	Lisse	4.77	18.5	1.91	7.5	Traces de grès
"	"	"	1	0.26	Lisse	4.20	18.	1.63	12.4	Jaune
"	"	"	2	0.26	Lisse	4.00	17.5	1.45	18.9	Jaune
"	"	120	0.08	0	Lisse	4.70	18.2	1.91	11.4	Jaune
"	"	"	1	1.8	Ecorchures	4.28	14	1.72	18.8	Jaune
"	"	"	2	3.8	Ecorchures	3.68	12.5	1.45	30	Jaune 80% Rouge 20%
Savon 10 g/l + Na_3PO_4 0,5g/l	10.5	98	1	0	Lisse	4.80	18	1.70	8.2	Jaune
"	"	"	2	0	Lisse	4.15	14.8	1.45	10	Jaune
Savon 10 g/l + Na_3PO_4 2,5g/l	11	"	1	0	Lisse	4.27	13.6	1.83	14.3	Jaune
"	"	"	2	0.8	Lisse	3.68	13.6	1.45	21.8	Jaune
Savon 10 g/l + Na_3PO_4 5g/l	11.5	"	1	0.9	Ecorchures	3.92	11.7	1.77	23.9	J. 95% R. 5%
"	"	"	2	2.4	Ecorchures	3.04	7	1.53	32	J. 75% R. 25%

Interprétation des résultats.

A pH 10, et à la température habituelle de 98°, la fibroïne peut subir 4 heures de contact dans un bain de savon à 10 g/l sans dommage appréciable. Il faut cependant noter que la ténacité a légèrement baissé, tandis que la fluidité augmentait sensiblement.

A 6 heures de contact une légère dégradation se manifeste : perte de poids de 1,2 %, augmentation de la fluidité, mais la ténacité est restée la même qu'après 4 heures.

Si, toujours avec un bain de savon à pH 10, la température est portée à 110°, la dégradation de la fibroïne commence à se manifester dès 1 h seulement de contact. Si la température atteint 120°, pour 1 heure de contact, la dégradation est déjà marquée : perte de poids 1,8 %, perte de ténacité sensible, nette augmentation de la fluidité. En augmentant la durée de contact jusqu'à 2 heures, la dégradation de la fibroïne devient considérable.

L'influence du pH du bain de savon est importante.
De pH 10 à pH 10,5 il y a peu de changements.
De pH 10,5 à pH 11, l'agressivité vis-à-vis de la fibroïne est dangereuse, même pour une durée de 1 heure à 98°.
à pH 11,5, à 98°, dès 1 heure de contact, tous les tests indiquent une dégradation importante.

Ces résultats montrent que, pour des durées de décreusage atteignant ou dépassant 1 heure, le pH des bains de savon doit être inférieur à 10,5.

Ce n'est que dans le cas d'opérations spéciales, de courte durée que des bains dont le pH dépasse 10,5 peuvent être utilisés.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

TROISIEME PARTIE

ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTS DECREUSAGES

I - COMPARAISON DES RESULTATS EN FONCTION DU pH.

Quel que soit le milieu utilisé, acide, neutre ou alcalin, la dispersion du grès est toujours provoquée par des réactions hydrolytiques dont l'intensité varie dans le même sens que les concentrations, les températures et les durées.

En substituant la notion de pH à celle de concentration, on constate qu'en milieu acide, l'intensité du décreusage diminue lorsque la valeur du pH augmente, alors qu'en milieu alcalin, pH et décreusage progressent parallèlement.

Il est donc intéressant de voir comment se raccordent les deux branches de la courbe figurative de ces variations.

Les essais nécessaires consistent à traiter des quantités connues de soie grège, dans un rapport constant avec le volume du bain, pendant une même durée, à une même température et à mesurer leurs pertes de poids. Les pH choisis et exactement déterminés seront échelonnés sans interruption de 2 à 10.

Les valeurs constantes adoptées ont été les suivantes :

Rapport $\frac{\text{Soie}}{\text{Bain}} = \frac{1}{100}$

Température : 98°
Durée : 30 mn.

Les essais ont été réalisés dans des tubes en acier inoxydable, fermés par des bouchons hermétiques vissés, afin d'éviter tout changement de concentration et chauffés au bain-marie.

Toutes les précautions habituelles ont été prises pour les rinçages des échantillons de soie, pour le séchage et pour les pesées.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau N° V-I et figurés sur le graphique V-1.

Tableau V-I

Constantes : Rapport $\frac{\text{Soie}}{\text{Bain}} : \frac{1}{100}$ Température : 98° Durée : 30 mn

Valeurs du pH			Résultats du décreusage (pertes de poids)	
	Avant décreusage	Après décreusage	% de la soie	% du grès
2	1.90	2.10	24.7	100
	2.05	2.35	23	93
3	3	4.30	6.7	27
4	4	6.46	3.62	14.7
	4.40	6.60	3.72	15
5	5	6.82	4.50	18.5
6	6.30	6.92	5.45	22
7	7.15	7.12	7.10	28.4
8	8.12	7.51	10.15	40.6
9	9	8.40	13.90	57
10	10	9.40	24.70	100

Interprétation des résultats.

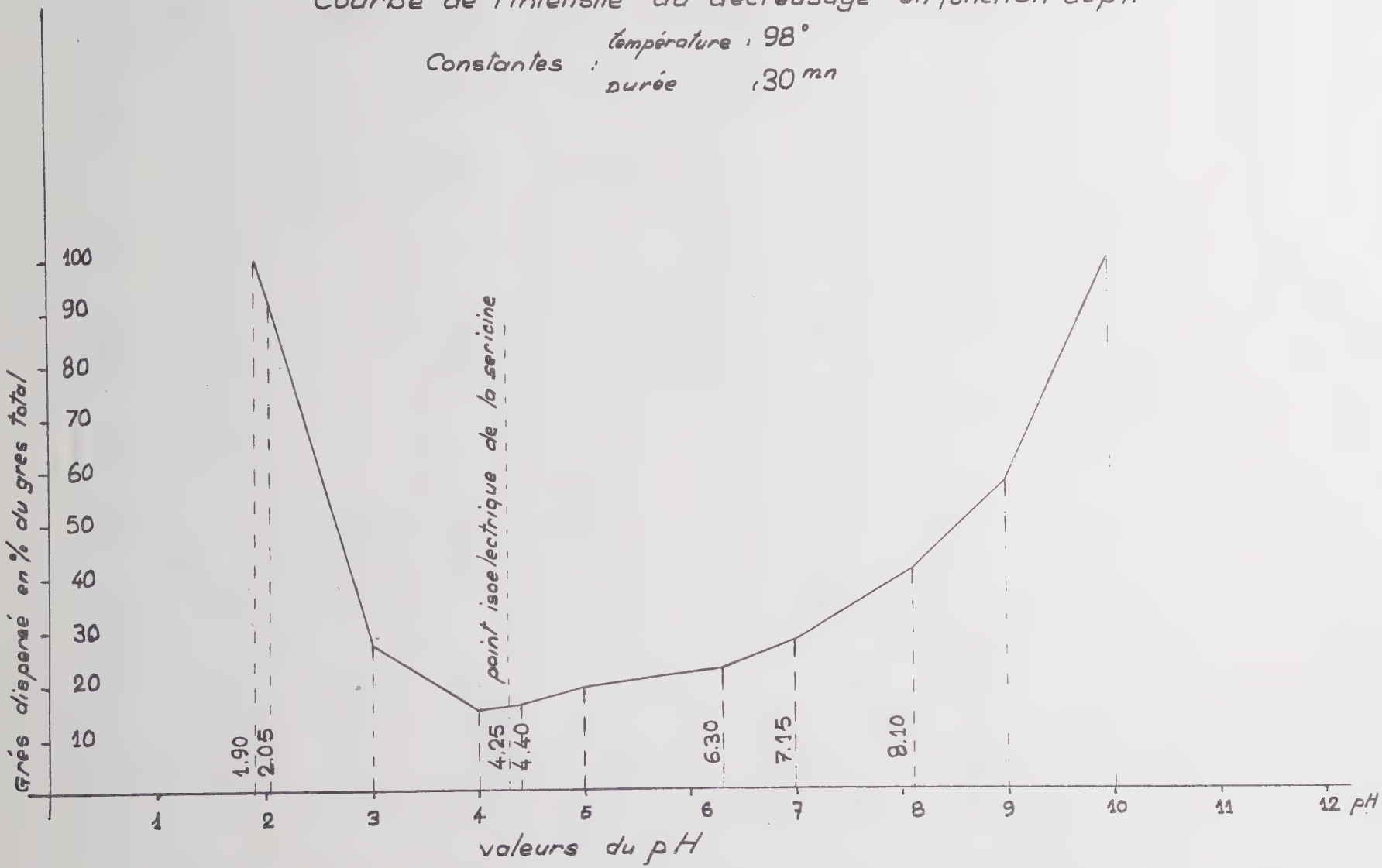
L'examen de la courbe du graphique V-1 met en évidence la continuité des variations de l'intensité du décreusage en fonction des variations de la valeur du pH.

Cette intensité passe par un minimum très nettement marqué pour les valeurs de pH situées entre 4 et 4.40. Il est extrêmement satisfaisant de constater que ce minimum coïncide avec la valeur généralement admise pour le point iso-électrique de la Séricine, c'est-à-dire 4.30 (27). Cette coïncidence était certes prévisible, mais il n'en est pas moins agréable de la voir ainsi confirmée.

GRAPHIQUE N°V.1

Courbe de l'intensité du décreusage en fonction du pH

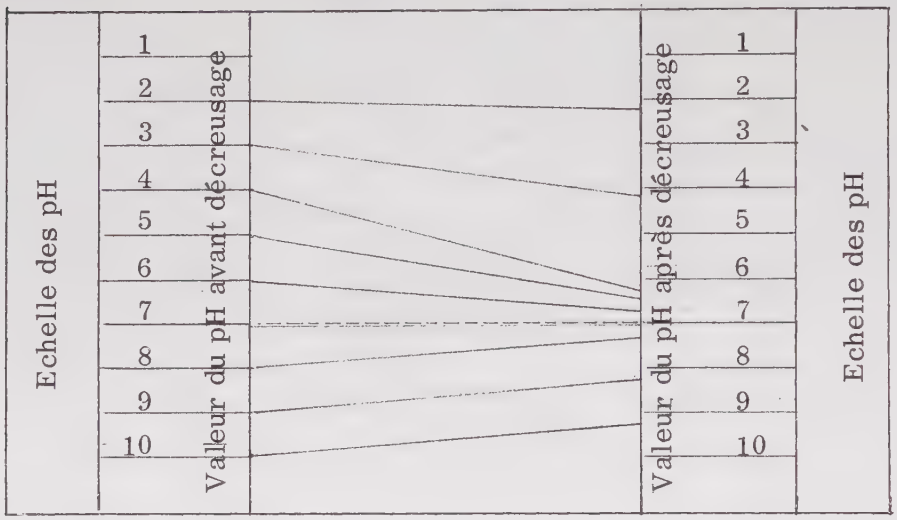
Constantes : température : 98°
durée : 30 mn



Les variations du pH des bains, pendant chaque opération de décreusage méritent un rapide examen.

Ces variations peuvent être rassemblées dans le tableau ci-dessous:

Tableau N° V-II



On constate que tous les pH ont tendance à se rapprocher de 7.

A première vue, puisque ces variations sont réalisées sous l'influence de l'hydrolyse du grès, il aurait semblé normal qu'elles tendent à amener le pH des bains vers le point iso-électrique correspondant au minimum d'hydrolyse. Or, il n'en est rien.

Il faut donc supposer que les acides-aminés, libérés par l'hydrolyse agissent à leur tour pour neutraliser les fonctions acides ou basiques libres du bain, jusqu'à réalisation d'un équilibre qui se situe le plus près possible du pH 7.

II - COMPARAISON DES VITESSES DE DECREUSAGE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES BAINS UTILISES.

Pour obtenir des résultats pratiquement utilisables, la vitesse de décreusage est exprimée par la quantité de grès dispersée, en % du grès total de la soie, pendant une unité de temps arbitrairement fixée à 5 minutes.

Sur un même tableau, figurent les résultats obtenus pour chacun des milieux employés en fonction soit des pH pour les milieux acides ou alcalins, soit des températures pour le milieu neutre.

Les valeurs de ces paramètres ont été choisies de manière à rester en dessous de l'agressivité et les résultats obtenus indiquent des vitesses de décreusage qu'il est théoriquement possible d'atteindre sans dégradation de la fibroïne.

Ils sont représentés sur le graphique V-2.

Ils montrent que dans ces conditions, seules les solutions de savon permettent d'arriver en 5 minutes à une dispersion totale du grès.

III - COMPARAISON DES MARGES DE SECURITE EXISTANTES ENTRE LE DECREUSAGE COMPLET ET LE DEBUT DES DEGRADATIONS DE LA FIBROINE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES BAINS UTILISES.

Il est possible de chiffrer cette marge de sécurité en mesurant l'intervalle de temps qui sépare la fin de l'élimination de la Séricine, de l'apparition en quantité mesurable des dégradations de la fibroïne.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V-III et le graphique V-3.

Comparaison des quantités de grés dispersées pendant une durée constante de cinq minutes en fonction de la composition du bain.

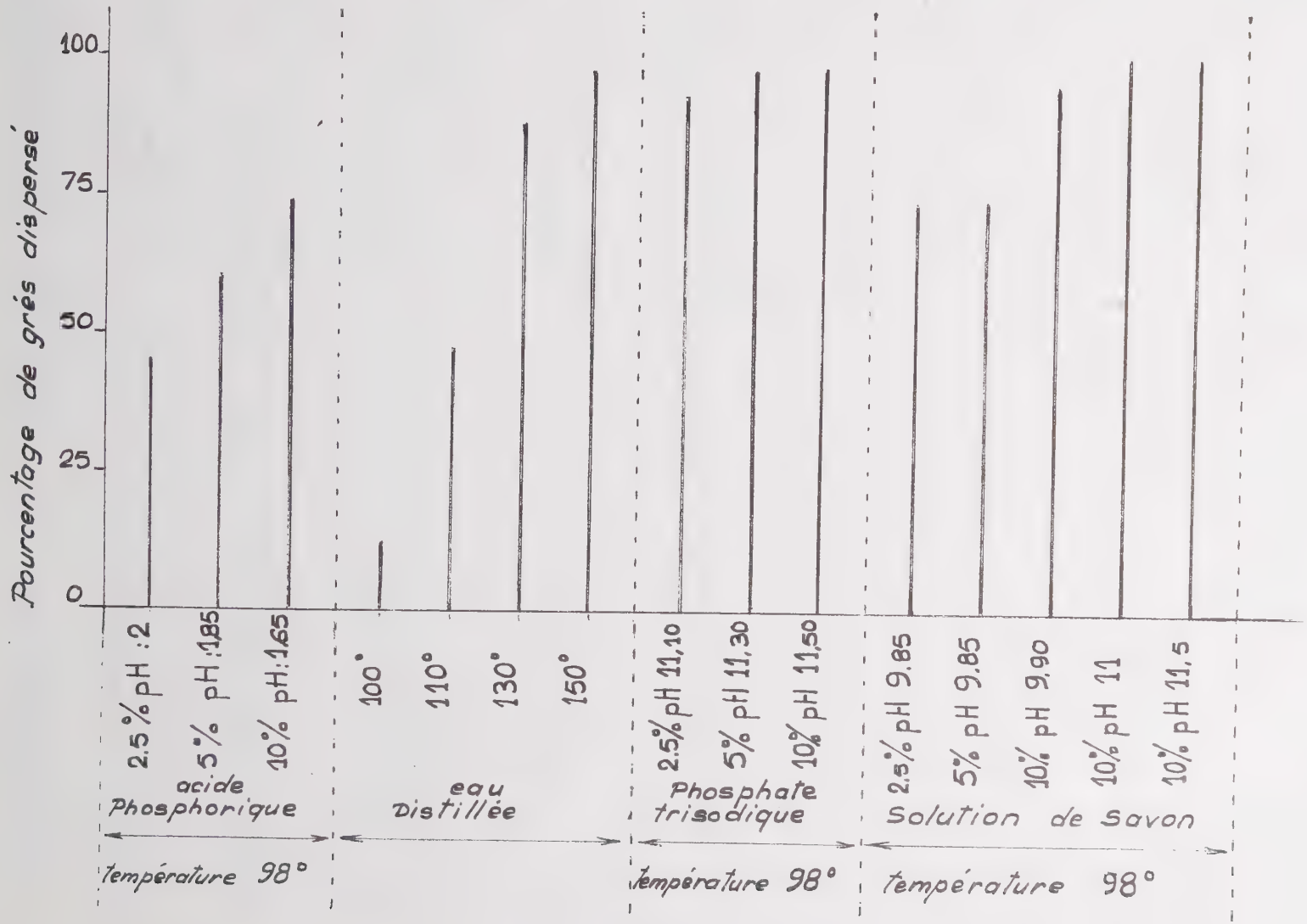


Tableau N° V-III

Composition du bain			Durée du décreusage complet (mn)	Durée du contact pour début d'agressivité mn	Marge de sécurité
Réactif	Conc. (g/l)	Températ (°C)			Valeur absolue mn
ACIDE PHOSPHORIQUE 75 %	5	98	30	90	60
	10	"	20	60	40
	2,5	110	30	60	30
	"	120	5	20	15
	"	130	2.5	5	2.5
EAU DISTILLEE		110	90	120	30
		130	30	60	30
		150	15	25	10
PHOSPHATE TRISODIQUE CRISTALLISE	2,5	98	20	90	70
	5	"	15	30	15
	10	"	10	15	5
SAVON + PHOSPHATE TRISODIQUE	pH 10	98	30	240	210
	pH 11	"	5	60	55
	pH 11.5	"	3	15	12
SAVON	pH 10	110	5	60	55
	"	120	5	30	25

L'examen du graphique V-3 permet une interprétation facile des résultats obtenus.

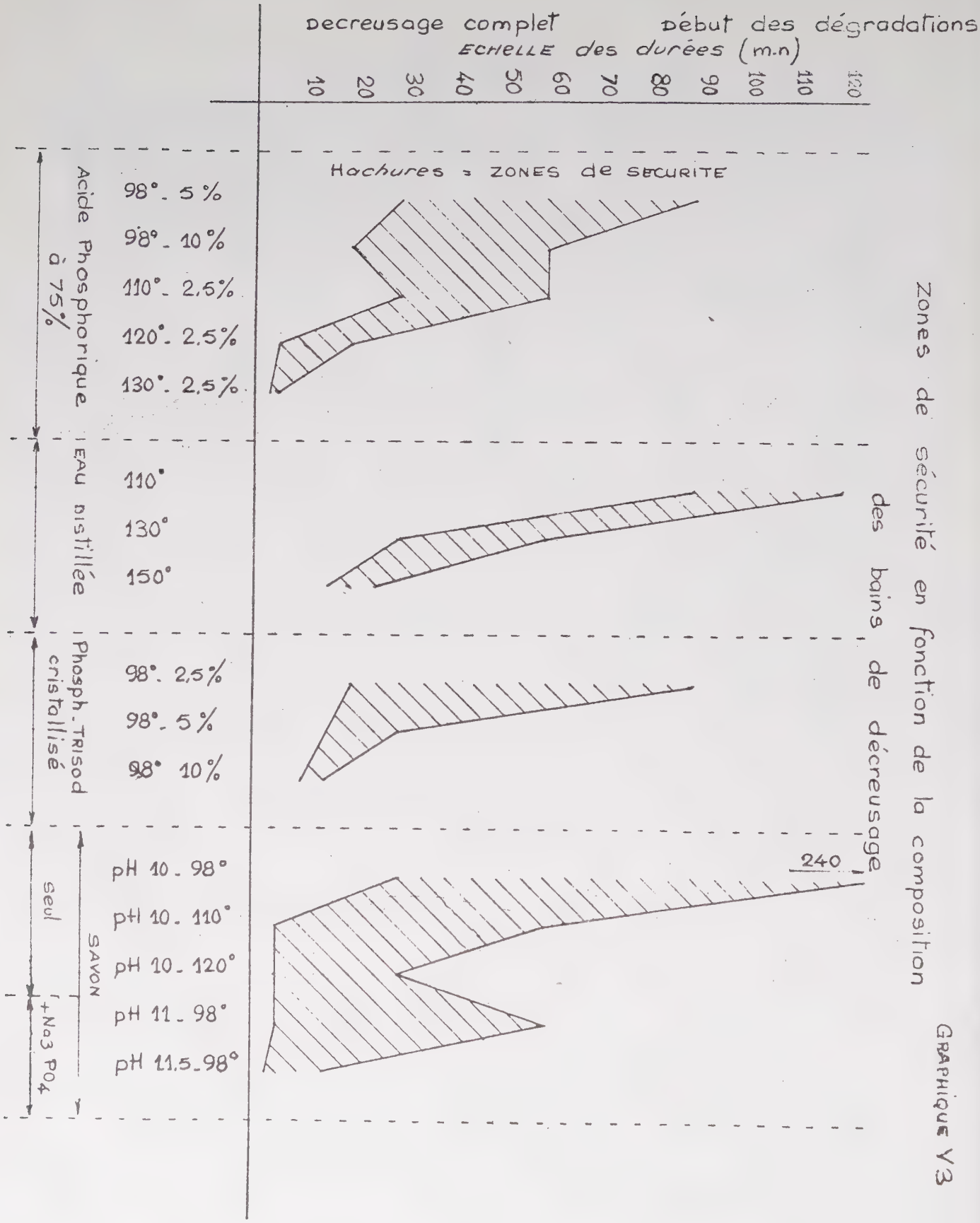
En milieu acide, la marge de sécurité est satisfaisante. Elle est faible en eau surchauffée.

En milieu alcalin sans savon elle est très suffisante avec les faibles concentrations, mais elle diminue de manière dangereuse lorsque les concentrations augmentent.

En bain de savon, la valeur du pH a une grande influence sur l'importance de la marge de sécurité.

A pH 10, elle est considérable et permet d'envisager l'emploi de températures atteignant 120°. En revanche, à partir de pH 11,50, elle s'amenuise de façon telle que même à 98° de grandes précautions deviennent nécessaires.

Il n'en reste pas moins que de tous les milieux essayés, le bain de savon est celui qui permet de travailler avec le maximum de garanties.



GRAPHIQUE V3

CONCLUSIONS

Il est hors de doute que le décreusage relève d'un processus hydrolytique.

De tous les paramètres qui agissent sur la marche de cette hydrolyse, le pH est celui qui a l'influence la plus caractéristique et la courbe représentative de l'intensité du décreusage en fonction des variations de celui-ci est particulièrement instructive à cet égard.

Toutefois l'hydrolyse proprement dite n'intervient pas seule dans la dispersion du grès, Elle est accompagnée par la mise en suspension de fines particules non hydrolysées.

Les deux phénomènes sont simultanés et leur importance réciproque varie suivant la nature du milieu dans lequel ils ont lieu.

La rapidité du décreusage n'est pas forcément liée à l'intensité de l'hydrolyse, ni à sa vitesse. Dans un milieu détergent, tel que les solutions de savon, les particules solides de grès sont très rapidement détachées de leur support, et leur départ facilite l'attaque des couches de grès sous-jacentes. C'est ainsi que le décreusage peut être achevé alors que le grès n'est hydrolysé que dans la proportion de 62 %.

En fait, industriellement, dans les conditions utilisables, l'hydrolyse n'atteint jamais 100 %. Un résidu solide existe toujours, résidu dont la teneur en azote correspond à celle de la séricine. Il s'agit donc bien d'éléments ayant échappé à l'hydrolyse en totalité ou en partie.

A l'analyse ils se trouvent englobés dans les matières ayant conservé l'état protéique et peuvent être constitués soit par des particules de grès non modifié, soit par des fragments de chaines protéiques plus ou moins simplifiées.

Il est très vraisemblable que l'hydrolyse du grès, quel que soit le milieu où elle se poursuit, est très progressive, et que même les fractions solubilisées ne sont pas amenées immédiatement à l'état d'acides aminés libres. L'indication en est donnée par la consommation du réactif hydrolysant qui se poursuit pendant un temps parfois assez long après la fin du décreusage. Cette consommation est trop importante pour que le résidu solide en soit seul responsable, et une partie importante doit correspondre à l'achèvement de l'hydrolyse du grès déjà solubilisé.

Il est certainement possible d'agir pour minimiser la proportion des particules insolubles. Ainsi, en milieu alcalin pour une concentration de 10 g/l de K_2CO_3 (pH 11) le degré d'hydrolyse atteint 97 %. En eau surchauffée à 150°, le résultat atteint est de 93 %.

Mais il faut remarquer que, dans un cas comme dans l'autre, la fibroïne a subi un début non négligeable de dégradation, plus fort d'ailleurs dans le cas de l'eau à 150°, que dans le cas du bain alcalin. Il n'est donc pas possible de prendre comme seul critère l'achèvement de l'hydrolyse.

Industriellement, la présence des particules solides est une des raisons qui obligent à prolonger les décreusages pendant des durées hors de proportion avec celles qui sont nécessaires pour l'hydrolyse du grès. Les contextures plus ou moins serrées des tissus interviennent dans une large mesure pour exagérer encore ces durées.

Il est cependant possible de lutter contre ces inconvénients : Chimiquement, en utilisant des bains présentant le maximum d'activité tout en conservant la marge de sécurité indispensable. Mécaniquement, en favorisant par des dispositifs appropriés la pénétration des bains à travers les tissus afin de faciliter l'entrainement des particules solides et la diffusion du grès solubilisé.

L'une comme l'autre des deux méthodes doit être utilisée avec précautions car il n'y a évidemment pas de barrière infranchissable entre le grès et la soie proprement dite.

La structure globulaire du grès le rend très sensible heureusement à l'action des solutions chaudes, acides, neutres ou alcalines, alors que la structure des macromolécules de la fibroïne la protège dans une large proportion contre ces mêmes actions. Mais cette protection a une limite qui dans certaines conditions peut être très vite franchie. La ligne de démarcation entre les traitements inoffensifs vis-à-vis de la fibroïne et ceux qui sont dangereux pour elle, est loin d'être précise. Une modification de concentration, de température ou de durée peut produire des catastrophes.

Ce danger est d'autant plus à redouter que les dégradations subies par la fibroïne peuvent très fréquemment rester à l'état latent et ne se manifester de façon visible qu'au cours de traitements postérieurs au décreusage.

La fragilité acquise par la soie se manifestera alors, avant même que les qualités dynamométriques soient altérées, par l'apparition d'un duvet de minuscules fibrilles qui déprécieront les tissus de manière définitive.

-=-=-=-=-=-=-

BIBLIOGRAPHIE

(1) LEGAY J.M. Physiologie du Ver à soie - Alès 1960. Annales de l'Institut National des recherches agronomiques.

(2) MERCER E.H. Nature Nov. 1951 - Bulletin I.T.F. N° 31 - 1951.

(3) FRAISSE R. Thèse - Lyon - Mai 1958.

(4) HOWITT F.O. Bibliography on Silk - p.15 - 26 - 49.

(5) FRAISSE R. loc. cit. chap. IV

(6) HOWITT F.O. loc. cit. p.83

(7) HOWITT F.O. loc. cit. p.78

(8) PINTE ET ROCHAS Bulletin I.T.F. N° 52 - 1955.

(9) HOWITT F.O. loc. cit. p.50

(10) REY G. Thèse Lyon 1927

(11) TRAIL D. Bulletin I.T.F. N° 30 - 1952

(12) LEGAY J.M. loc. cit. p. 107

(13) VIGNON L. C.R. Ac. des Sciences 1890

(14) PAULING L. Chimie générale 1960 (Paris R.) p. 604

(15) PROF. CHAMPETIER Teintex Janvier 1962

(16) CHANOINE PINTE Teintex Octobre 1952

(17) MEREDITH R. Mechanical Properties of textile Fibres 1959

(18) PAULING L. loc. cit.

(19) PROF. CHAMPETIER loc. cit.

(20) PARISOT M.A. Institut Textile de France. Paris Mai 1963.

(21) PROF. CHAMPETIER Loc. cit.

(22) FRAISSE R. loc. cit. chap. VI

(23) P. ROCHAS et Mme PIERRET - Bulletin I.T.F. N° 78 Déc. 1958 p.87

(24) CH. PINTE, P. ROCHAS, Y. TEYSSIER - Bulletin I.T.F. N° 51 Février 1955 p.8

(25) P. ROCHAS et Mme PIERRET - Bulletin I.T.F. N° 78 Déc. 1958.

(26) GLEYSTEN ET HARRIS - Combination of Silk Fibroin with Acid and with Base. Textile Foundation publication.

(27) HOWITT F.O. Bibliography on Silk - p.28

LMD
99, Av. de Saxe, LYON
Dépôt Légal - Novembre 1965